

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241212008

引用格式: 杨雪丽, 王猛, 杨亚磊, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测淡水鱼中 23 种全氟及多氟烷基化合物[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(3): 265-275.

YANG XL, WANG M, YANG YL, *et al.* Simultaneous determination of 23 kinds of perfluorinated and polyfluoroalkyl substances in freshwater fishes by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(3): 265-275. (in Chinese with English abstract).

超高效液相色谱-串联质谱法同时检测 淡水鱼中 23 种全氟及多氟烷基化合物

杨雪丽, 王 猛, 杨亚磊, 罗文涛, 田家磊, 李 方*

(新疆维吾尔自治区疾病预防控制中心, 乌鲁木齐 830001)

摘要: **目的** 建立一种有机溶剂提取、固相萃取柱净化、超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时测定淡水鱼中全氟烷基羧酸、全氟烷基磺酸及多氟调聚磺酸 3 类 23 种全氟及多氟烷基化合物(perfluorinated and polyfluoroalkyl substances, PFASs)的分析方法。**方法** 优化了色谱分离条件、质谱检测参数, 并考察了提取溶剂及固相萃取柱填料对样品加标回收率和净化效果的影响, 确定了最佳样品前处理及仪器条件。淡水鱼样品经 2%甲酸/乙腈提取后, 采用去磷脂 PPR Pro 小柱净化, 以 5 mmol/L 甲酸铵水溶液和甲醇为流动相, 通过 C₁₈ 反相色谱柱分离目标物; 质谱采用电喷雾离子源负离子模式(electrospray ionization, ESI), 以多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)检测, 稳定同位素内标法定量。**结果** 23 种 PFASs 目标物在 0.5~100.0 ng/mL 质量浓度范围内线性关系良好($r^2 > 0.980$), 检出限为 0.030~0.170 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 0.100~0.567 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 方法回收率为 72.9%~111.0%, 相对标准偏差为 3.0%~17.5% ($n=9$)。**结论** 该方法操作简便, 灵敏度高, 抗干扰性强, 精密度好, 适用于淡水鱼中 23 种全氟烷基羧酸、全氟烷基磺酸及多氟调聚磺酸的快速检测分析。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 全氟及多氟烷基化合物; 淡水鱼; 固相萃取

Simultaneous determination of 23 kinds of perfluorinated and polyfluoroalkyl substances in freshwater fishes by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

YANG Xue-Li, WANG Meng, YANG Ya-Lei, LUO Wen-Tao, TIAN Jia-Lei, LI Fang*

(Xinjiang Uygur Autonomous Region Center for Disease Prevention and Control, Urumqi 830001, China)

ABSTRACT: Objective To develop a method based on organic solvent extraction and solid phase extraction purification combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) for

收稿日期: 2024-12-12

基金项目: 新疆维吾尔自治区“天山英才”医药卫生高层次人才培养计划项目(TSYC202301B168)

第一作者: 杨雪丽(1988—), 女, 硕士, 高级实验师, 主要研究方向为食品安全检测及风险评估。E-mail: 604237823@qq.com

*通信作者: 李方(1981—), 女, 硕士, 主任医师, 主要研究方向为食品安全风险评估。E-mail: 115144679@qq.com

the simultaneous determination of 23 kinds of perfluorinated and polyfluoroalkyl substances (PFASs), including perfluorocarboxylic acids, perfluoroalkyl sulfonic acids, and fluorotelomer sulfonic acids, in freshwater fishes.

Methods The chromatographic conditions and mass spectrometry parameters were optimized, and the effects of extraction solvent and solid phase extraction column fillers on sample recovery and purification were investigated. The optimal sample pretreatment and instrument conditions were determined. Freshwater fish samples were directly extracted with 2% formic acid and purified using a lipid removal PPR Pro column. With 5 mmol/L ammonium formate aqueous solution and methanol as mobile phase, the target substances were separated by C_{18} chromatographic column. The mass spectrum was detected by electrospray ion source (ESI), multi reaction monitoring (MRM) and stable isotope internal standard method. **Results** The 23 kinds of target PFASs had a good linear relationship within 0.5–100.0 ng/mL mass concentration range ($r^2 > 0.980$), with the limits of detection was 0.030–0.146 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and the limits of quantification were 0.100–0.567 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The spiked recoveries of serum sample were 72.9%–111.0%, with relative standard deviations of 3.0%–17.5% ($n=9$). **Conclusion** The method has the advantages of simple operation, high sensitivity, strong anti-interference and good precision, and is suitable for the rapid detection and analysis of 23 kinds of perfluoroalkyl carboxylic acids, perfluoroalkyl sulfonic acid and polyfluorotelomeric sulfonic acid in freshwater fish.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; perfluorinated and polyfluoroalkyl substances; freshwater fish; solid phase extraction

0 引言

全氟及多氟烷基化合物(perfluorinated and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类新型持久性有机污染物,属于环境内分泌干扰物。PFASs广泛存在于地表水^[1-2]、饮用水^[3-4]、空气^[5]、沉积物^[6-7]、生物体和人体^[8-9]等介质中,具有环境持久性、远距离迁移性、生物蓄积性和生物毒性等特点^[10]。传统全氟烷基酸(perfluoroalkyl acid, PFAAs)包括全氟烷基羧酸(perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)和全氟烷基磺酸(perfluoroalkyl sulfonic acid, PFASs),其中全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)使用范围最广。动物实验和人群研究表明,PFASs具有多器官毒性,已知的不良影响包括遗传、生殖、神经发育毒性及内分泌干扰作用和致癌性^[11-12]。2023年11月,国际癌症研究机构对PFOA和PFOS的致癌性开展评估,最终将PFOA及PFOS分别归类为1类和2B类致癌物^[13]。

随着传统PFASs生产和使用受到限制,巨大的市场需求驱使生产厂家不断寻求新的替代品。中国“十三五”生态环境保护规划提出到2020年淘汰PFOS及其盐类和其他物质^[14]，“十四五”将PFASs作为新污染物的治理方案的重点管控目标^[15]。近年来由于对PFOA和PFOS进行限制和控制,短链PFASs被用作长链PFASs的替代品,使得生物体内的短链PFASs含量呈上升趋势。这些替代品分为两类,包括短链PFASs和含有官能团的全氟聚醚化合物,其中多氟调聚磺酸(fluorotelomer sulfonic acid, FTSs),商品名F-53B,被广泛地用作PFAS的中间体,近期的一些发现表明,FTSs作为新兴污染物已广泛存在于各种环境基质和生

物体中^[7]。虽然这些替代产品有更多种类的多氟链段和官能基团,但仍具有稳定的C-F键,与传统PFASs结构特征相似,具有相似甚至更强的生物累积、放大和毒性作用^[16]。

由于C-F键是自然界中最强的化学键之一,使得由其合成的产品对生物降解具有高度的抵抗力和生物持久性,易在生物体内积累并通过食物链的作用放大^[17]。早期研究表明,人们接触PFASs的主要方式是通过食物、室内灰尘、饮用水和空气^[18]。食物摄入被认为是人类接触PFASs的主要途径,占一生中所有接触的60%以上^[19]。鱼类、蔬菜、奶制品、饮料、鸡蛋、肉制品已被证明含有PFASs^[6-7,20-21],尤其是鱼类被认为是人类接触PFASs最重要的食物渠道^[22-23]。随着居民对优质水产动物蛋白的需求,水产品中PFASs类污染物的风险不容忽视。因此建立淡水鱼中PFASs的检测方法十分有必要。

食品中PFASs的检测一般采用气相色谱-串联质谱法或液相色谱-串联质谱法^[24-25]。对于挥发性PFASs可采用气相色谱-串联质谱法检测,但此法用于强极性的PFASs化合物分析时需衍生化,前处理过程较为复杂,而液相色谱串联质谱仪具有较高的准确度、灵敏度、选择性和重现性,是目前分析PFASs常用的方法。BERGER等^[26]比较了三重四极杆、飞行时间及离子阱质谱3种质谱检测痕量PFASs的效果,结果发现3种质谱的灵敏度均较高,飞行时间质谱的选择性较高,但线性范围较窄;离子阱质谱更适用于PFASs同分异构体的定性和结构分析;而三重四极杆质谱具有线性范围宽、选择性高、重现性好的优点,适合PFASs的日常检测。在样品前处方面,鱼类样品基质中含有蛋白质、脂肪及无机盐类,蛋白质与PFASs之间具有良好的亲和力,因此如何实现目标物与基体杂质的有效分离是鱼类样品中PFASs检测的难点。现阶段鱼类样品中

PFASs 检测多采用溶剂萃取、离子对试剂提取、分散固相萃取与固相萃取柱净化相结合的方法,其中溶剂萃取与固相萃取柱结合的方法因具有准确度高、净化效果好等优点得以广泛应用。刘逸飞等^[27]用甲醇提取、弱阴离子交换柱(weak anion exchange, WAX)净化、UPLC-MS/MS 检测动物源性食品中 7 种 PFASs,方法回收率为 83.2%~106.8%,检出限(limit of detection, LOD)为 0.018~0.034 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 谢刘伟等^[28]选用离子对萃取、WAX 柱净化,高效液相色谱串联质谱法检测鸡蛋中 12 种 PFASs,结果显示生鸡蛋中 12 种 PFASs 在 2 ng/L 质量浓度水平的加标回收率为 66%~129%,LOD 为 0.010~0.0952 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 刘小琦等^[29]以磁性纳米材料为净化吸附剂,建立了鱼类产品中 13 种 PFASs 的 UPLC-MS/MS 分析方法,该方法具有较高的精密性及灵敏度;张娇娇等^[30]建立了基于 QuEChERS 的净化方法,采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)检测动物源性食品中 PFOS 及 PFOA,该方法在 2.0~55.0 ng/mL、0.1~2.5 ng/mL 范围内线性关系良好,加标回收率在 85%~110%之间。现阶段关于淡水鱼中 PFASs 检测方法的研究主要集中在 PFCAs 或 PFASs,且 PFASs 检测种类较少,针对使用日益广泛的 FTSs 检测方法研究鲜有报道。鉴于此,本研究以新疆淡水鱼中 14 种 PFCAs、7 种 PFASs 和 2

种 FTSs 为目标,采用 2%甲酸/乙腈提取-固相萃取净化的样品前处理方法,充分去除淡水鱼共提取物的干扰,建立了同时测定 23 种 PFASs 的 UPLC-MS/MS 分析方法,实现了淡水鱼中多种 PFASs 的快速精准检测,可为保障鱼类产品质量安全提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

乙腈、甲醇(色谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司);甲酸(色谱纯)、甲酸铵(优级纯)(美国 Sigma 公司);实验用水均为 Milli-Q 超纯水仪所制备的超纯水;鱼肉粉中全氟辛酸磺酸、全氟辛酸质控品(上海安谱实验科技股份有限公司);23 种 PFASs 混合标准溶液(5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,美国 Wellington 公司);13 种 PFASs 同位素内标混合标准溶液(2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,上海安谱瑞世标准品技术服务有限公司);去磷脂 PPR Pro 小柱(600 mg/6 mL,上海安谱实验科技股份有限公司);WAX 小柱(500 mg/6 mL,上海安谱实验科技股份有限公司);亲水-疏水平衡柱(hydrophile-lipophile balance, HLB)(600 mg/6 mL,上海靳澜仪器制造有限公司);淡水鱼样品均为新疆市售产品。23 种 PFASs 目标化合物及 13 种同位素内标的信息详见表 1。

表 1 23 种目标化合物及 13 种同位素内标信息
Table 1 Informations of 23 kinds of target compounds and 13 kinds of isotope internal standard

目标物	英文名称	缩写	CAS	分子式	分子量
全氟丁酸	perfluorobutanoic acid	PFBA	375-224	$\text{C}_4\text{HF}_7\text{O}_2$	214.04
全氟戊酸	perfluoropentanoic acid	PFPeA	2706-90-3	$\text{C}_5\text{HF}_9\text{O}_2$	264.05
全氟己酸	perfluorohexanoic acid	PFHxA	307-24-4	$\text{C}_6\text{HF}_{11}\text{O}_2$	314.05
全氟庚酸	perfluoroheptanoic acid	PFHpA	375-85-9	$\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_2$	364.06
全氟辛酸	perfluorooctanoic acid	PFOA	335-67-1	$\text{C}_8\text{HF}_{15}\text{O}_2$	414.07
全氟壬酸	perfluorononanoic acid	PFNA	375-95-1	$\text{C}_9\text{HF}_{17}\text{O}_2$	464.08
全氟癸酸	perfluorodecanoic acid	PFDA	335-76-2	$\text{C}_{10}\text{HF}_{19}\text{O}_2$	514.08
全氟十一酸	perfluoroundecanoic acid	PFUdA	2058-94-8	$\text{C}_{11}\text{HF}_{21}\text{O}_2$	564.09
全氟十二酸	perfluorododecanoic acid	PFDoA	307-55-1	$\text{C}_{12}\text{HF}_{23}\text{O}_2$	614.10
全氟十三酸	perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	72629-94-8	$\text{C}_{13}\text{HF}_{25}\text{O}_2$	664.10
全氟十四烷酸	perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	376-06-7	$\text{C}_{14}\text{HF}_{27}\text{O}_2$	714.11
全氟十六烷酸	perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	67905-19-5	$\text{C}_{16}\text{HF}_{31}\text{O}_2$	814.13
全氟十八酸	perfluorooctadecanoic acid	PFODA	16517-11-6	$\text{C}_{18}\text{HF}_{35}\text{O}_2$	914.14
全氟丁烷磺酸	perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	375-73-5	$\text{C}_4\text{HF}_9\text{O}_3\text{S}$	300.10
全氟己烷磺酸	perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	355-46-4	$\text{C}_6\text{HF}_{13}\text{O}_3\text{S}$	400.11
全氟辛烷磺酸	perfluorooctane sulfonic acid	PFOS	1763-23-1	$\text{C}_8\text{HF}_{17}\text{O}_3\text{S}$	500.13
全氟癸烷磺酸钠	perfluorodecanesulfonic acid sodium	PFDS	2806-15-7	$\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{NaO}_3\text{S}$	622.13
全氟戊烷磺酸	perfluoropentanesulfonic acid	PFPeS	2706-91-4	$\text{C}_5\text{HF}_{11}\text{O}_3\text{S}$	350.11
全氟庚烷磺酸	perfluoroheptanesulfonic acid	PFHpS	375-92-8	$\text{C}_7\text{HF}_{15}\text{O}_3\text{S}$	450.12
全氟壬烷磺酸	perfluorononanesulfonic acid	PFNS	98789-57-2	$\text{C}_9\text{H}_2\text{F}_{19}\text{NaO}_3\text{S}$	574.13
4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸	4,8-dioxo-3H-perfluorononanoic acid	DONA	919005-14-4	$\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_{12}\text{O}_4$	378.07
6:2 氯代多氟烷基醚磺酸盐	potassium 9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate	6:2 FTS	/	$\text{C}_8\text{ClF}_{16}\text{O}_4\text{SK}$	531.97

表 1(续)

目标物	英文名称	缩写	CAS	分子式	分子量
8:2 氯代多氟烷基醚磺酸盐	potassium 11-chloroicosafuoro-3-oxaundecane-1-sulfonate	8:2 FTS	/	C ₁₀ ClF ₂₀ O ₄ SK	631.97
¹³ C ₄ -全氟丁酸	¹³ C ₄ -perfluorobutanoic acid	¹³ C ₄ -PFBA	1017281-29-6	/	218.01
¹³ C ₅ -全氟戊酸	¹³ C ₅ -perfluoropentanoic acid	¹³ C ₅ -PFPeA	2283397-79-3	/	269.01
¹³ C ₅ -全氟己酸	¹³ C ₅ -perfluorohexanoic acid	¹³ C ₅ -PFHxA	2328024-54-8	/	319.02
¹³ C ₄ -全氟庚酸	¹³ C ₄ -perfluoroheptanoic acid	¹³ C ₄ -PFHpA	2328024-55-9	/	368.03
¹³ C ₈ -全氟辛酸	¹³ C ₈ -perfluorooctanoic acid	¹³ C ₈ -PFOA	1350614-84-4	/	422.01
¹³ C ₉ -全氟壬酸	¹³ C ₉ -perfluorononanoic acid	¹³ C ₉ -PFNA	2283397-80-6	/	473.01
¹³ C ₆ -全氟癸酸	¹³ C ₆ -perfluorodecanoic acid	¹³ C ₆ -PFDA	2328024-56-0	/	520.04
¹³ C ₇ -全氟十一酸	¹³ C ₇ -perfluoroundecanoic acid	¹³ C ₇ -PFUDA	2058-94-8	/	571.04
¹³ C ₂ -全氟十二酸	¹³ C ₂ -perfluorododecanoic acid	¹³ C ₂ -PFDoA	960315-52-0	/	616.08
¹³ C ₂ -全氟十四烷酸	¹³ C ₂ -perfluorotetradecanoic acid	¹³ C ₂ -PFTeDA	2708218-82-8	/	716.10
¹³ C ₃ -全氟丁烷磺酸	¹³ C ₃ -perfluorobutanesulfonic acid	¹³ C ₃ -PFBS	2708218-84-0	/	325.06
¹³ C ₃ -全氟己烷磺酸	¹³ C ₃ -perfluorohexanesulfonic acid	¹³ C ₃ -PFHxS	2708218-86-2	/	716.10
¹³ C ₈ -全氟辛烷磺酸	¹³ C ₈ -perfluorooctane sulfonic acid	¹³ C ₈ -PFOS	2522762-16-7	/	530.06

注: /表示此物质是内标, 不再需要内标物质去定量, 表 2 同。

1.2 仪器与设备

UPLC/Xevo TQ 超高效液相色谱-串联质谱仪[配有电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI), 美国 Waters 公司]; ACQUITY UPLC BEH C₁₈柱[2.1 mm×100 mm, 1.7 μm, 沃特世科技(上海)有限公司]; Shim-pack GISS Hp C₁₈柱[2.1 mm×150 mm, 3 μm, 岛津(上海)实验器材有限公司]; GX-271 固相萃取仪(美国 Supelco 公司); Sartorius BSA423S 电子分析天平(0.01 mg, 德国赛多利斯公司); D-37520 高速冷冻离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); MS200 多孔涡旋混合器(杭州瑞诚仪器有限公司); OA-SYS 氮吹仪(美国 Organomation 公司); Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

准确移取 23 种 PFASs 混合标准溶液 500 μL 于 5 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 配制质量浓度为 500 ng/mL 的混合标准工作液; 准确移取 13 种 PFASs 同位素内标混合标准溶液 1.0 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 配制质量浓度为 200 ng/mL 的同位素内标混合标准工作液。所有工作液在-18 °C 下避光保存。

用甲醇将 23 种 PFASs 混合标准工作液稀释, 并加入定量同位素内标混合标准工作液, 配制成质量浓度分别为 0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 ng/mL 的系列标准溶液, 内标的质量浓度均为 10 ng/mL。

1.3.2 样品的前处理

(1) 样品的提取

准确称取 2.0 g(精确至 0.001 g)试样置于 50 mL 具塞聚

丙烯离心管中, 加入 20 μL 同位素内标工作液(200 ng/mL), 准确加入 2.0 mL 超纯水, 涡旋振荡 3 min, 加入 8 mL 2% 甲酸-乙腈溶液, 涡旋振荡 20 min, 超声 10 min, 6000 r/min 离心 10 min, 取上清液 10 mL 待净化。

(2) 样品的净化

吸取 8 mL 上清液, 过固相萃取柱, 弃去约 1 mL 流出液, 收集剩余流出液于 10 mL 离心管中, 加入 1.0 g 氯化钠混匀振荡分层, 6000 r/min 离心 10 min, 取上层乙腈层 4.0 mL 在 40 °C 下氮气吹干, 加入 0.2 mL 甲醇复溶, 涡旋混匀 1 min, 供 UPLC-MS/MS 测定。

1.3.3 仪器分析条件

(1) 色谱条件

色谱柱: Shim-pack GISS Hp C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×150 mm, 3 μm); 流动相: A 为甲醇, B 为 5 mmol/L 甲酸铵水溶液; 柱温 40 °C, 进样体积 5 μL, 流速 0.3 mL/min; 梯度洗脱程序: 0~0.5 min, 20% A; 0.5~9.0 min, 20% A~95% A; 9.0~12.0 min, 95% A; 12.0~12.1 min, 95% A~20% A; 12.1~15.0 min, 20% A。

(2) 质谱条件

ESI 负离子 (ESI⁻); 多反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM) 模式扫描; 喷雾电压 2.5 kV; 脱溶剂温度: 550 °C; 脱溶剂气流量: 800 L/h, 离子源温度 150 °C。具体参数见表 2。

1.4 数据处理

采用 Masslynx 4.1 软件进行定量分析, 本研究数据处理及统计图表绘制采用 Origin 2022 软件及 Microsoft Office Excel 2007 软件。

表 2 23 种目标化合物和 13 种同位素内标的质谱参数
Table 2 Mass spectrometry parameters of 23 kinds of target compounds and 13 kinds of isotopic internal standard

目标物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV	内标
PFBA	2.70	213.1	169.0*	16	10	¹³ C ₄ -PFBA
PFPeA	3.58	263.1	219.0*	15	10	¹³ C ₅ -PFPeA
PFHxA	4.26	313.2	269.1*, 118.9	12	10,16	¹³ C ₅ -PFHxA
PFHpA	4.82	363.2	319.1*, 169.0	12	10,16	¹³ C ₄ -PFHpA
PFOA	5.31	413.3	369.1*, 168.9	14	12,20	¹³ C ₈ -PFOA
PFNA	5.78	463.3	419.1*, 219.0	15	12,20	¹³ C ₉ -PFNA
PFDA	6.25	513.3	469.2*, 219.1	15	12,20	¹³ C ₆ -PFDA
PFUdA	6.68	563.3	519.2*, 269.1	12	12,20	¹³ C ₇ -PFUdA
PFDaA	7.10	613.3	569.1*, 169.0	20	12,25	¹³ C ₂ -PFDaA
PFTeDA	7.55	663.4	619.1*, 169.0	15	15,25	¹³ C ₂ -PFTeDA
PFTeDA	7.98	713.4	669.1*, 169.0	20	12,30	¹³ C ₂ -PFTeDA
PFHxDA	8.76	813.4	769.2*, 169.0	18	15,35	¹³ C ₂ -PFTeDA
PFODA	9.42	913.45	869.4*, 269.0	20	15,30	¹³ C ₂ -PFTeDA
PFBS	4.48	299.1	79.9*, 98.9	40	25,25	¹³ C ₃ -PFBS
PFHxS	5.62	399.3	79.9*, 98.9	50	30,30	¹³ C ₃ -PFHxS
PFOS	6.56	499.3	79.9*, 98.9	50	40,35	¹³ C ₈ -PFOS
PFDS	7.43	599.3	79.9*, 98.9	60	45,40	¹³ C ₂ -PFTeDA
PFPeS	5.10	349.1	79.9*, 98.9	45	30,25	¹³ C ₈ -PFOA
PFHpS	6.11	449.2	79.9*, 98.9	50	35,30	¹³ C ₆ -PFDA
PFNS	7.00	549.3	79.9*, 98.9	50	40,35	¹³ C ₂ -PFDaA
DONA	5.01	377.2	84.9*, 251.0	15	25,10	¹³ C ₄ -PFHpA
6:2 FTS	6.89	531.2	82.9*, 351.0	40	20,20	¹³ C ₇ -PFUdA
8:2 FTS	7.75	631.3	82.9*, 451.1	40	30,25	¹³ C ₂ -PFTeDA
¹³ C ₄ -PFBA	2.70	217.1	172.0*	15	10	/
¹³ C ₅ -PFPeA	3.58	268.1	223.1*	15	8	/
¹³ C ₅ -PFHxA	4.26	318.2	273.1*	15	10	/
¹³ C ₄ -PFHpA	4.82	367.2	322.1*	15	8	/
¹³ C ₈ -PFOA	5.31	421.3	376.1*	15	10	/
¹³ C ₉ -PFNA	5.78	472.3	427.1*	15	10	/
¹³ C ₆ -PFDA	6.25	519.3	474.1*	15	10	/
¹³ C ₇ -PFUdA	6.68	570.3	525.1*	15	12	/
¹³ C ₂ -PFDaA	7.10	615.3	570.1*	15	10	/
¹³ C ₂ -PFTeDA	7.98	715.4	670.1*	15	10	/
¹³ C ₃ -PFBS	4.48	302.1	79.9*	40	25	/
¹³ C ₃ -PFHxS	5.62	402.2	79.9*	45	30	/
¹³ C ₈ -PFOS	6.56	507.3	79.9*	55	40	/

注: *表示定量离子对。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

2.1.1 色谱柱的选择

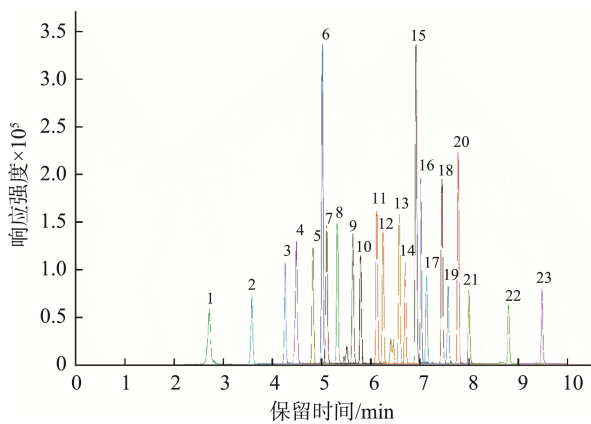
为实现最佳的灵敏度和色谱分离效果, 经查阅相关文献后发现, PFASs 是一类同时具有疏水性及亲水性的化合物, 宜采用较低羟基活性填料的 C₁₈ 反相柱分离此类化合物, 因此本研究同时考察了 Shim-pack GISS Hp C₁₈ (2.1 mm×150 mm, 3 μm)、ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) 两种色谱柱对 23 种 PFASs 的分离性能。结果表明, 目标物在两种色谱柱上的响应值差别不大, 但使用 BEH C₁₈ 时

由于填料粒径较小, 柱压较高, 导致 PFPeS 与 DONA、PFHxS 与 PFNA、PFNS 与 PFDaA 的色谱峰未能完全分离, 因此选用 Shim-pack GISS Hp C₁₈ 色谱柱。

2.1.2 流动相的选择

本研究首先对比了甲醇、乙腈作为有机相, 纯水作为水相时的分离效果, 结果表明甲醇作为有机相时目标物的分离度较好。考虑到流动相的 pH 可以影响反向色谱分析中目标物的离子形态及与色谱柱的相互作用, 本研究拟通过在流动相中加入一定浓度的 pH 调节剂以改善目标物的离子化效率及色谱保留行为。甲酸铵与乙酸铵属于具有缓冲能力的盐类, 可增加离子化效率, 具有溶解度好、对色

谱柱伤害小、背景噪音低等优点,常用于 PFASs 的液相色谱-质谱法分析中,但乙酸铵对不同链长 PFASs 的响应的均一性不如甲酸铵^[31]。本研究考察了甲醇作为有机相时,纯水与 2、5、10 mmol/L 甲酸铵分别作为水相时的色谱峰型及灵敏度。结果表明与纯水相比,加入甲酸铵后目标物的峰型及响应强度明显改善,当甲酸铵浓度为 5 mmol/L 时 23 种 PFASs 的峰型及响应强度最佳,采用 10 mmol/L 甲酸铵时出现离子抑制作用,部分目标物的响应强度低于 5 mmol/L 甲酸铵。因此,经过优化后,本研究采用 Shim-pack GISS Hp C₁₈ 色谱柱,以甲醇和 5 mmol/L 甲酸铵溶液进行梯度洗脱(梯度洗脱条件见 1.3.3),23 种目标物在 10 min 内可实现良好分离。23 种目标化合物的色谱图见图 1。



注:1. PFBA; 2. PFPeA; 3. PFHxA; 4. PFBS; 5. PFHpA; 6. DONA; 7. PFPeS; 8. PFOA; 9. PFHxS; 10. PFNA; 11. PFHpS; 12. PFDA; 13. PFOS; 14. PFUDA; 15. 6:2 FTS; 16. PFNS; 17. PFDoA; 18. PFDS; 19. PFTeDA; 20. 8:2 FTS; 21. PFTeDA; 22. PFHxDA; 23. PFODA。

图 1 23 种 PFASs 的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of 23 kinds of PFASs

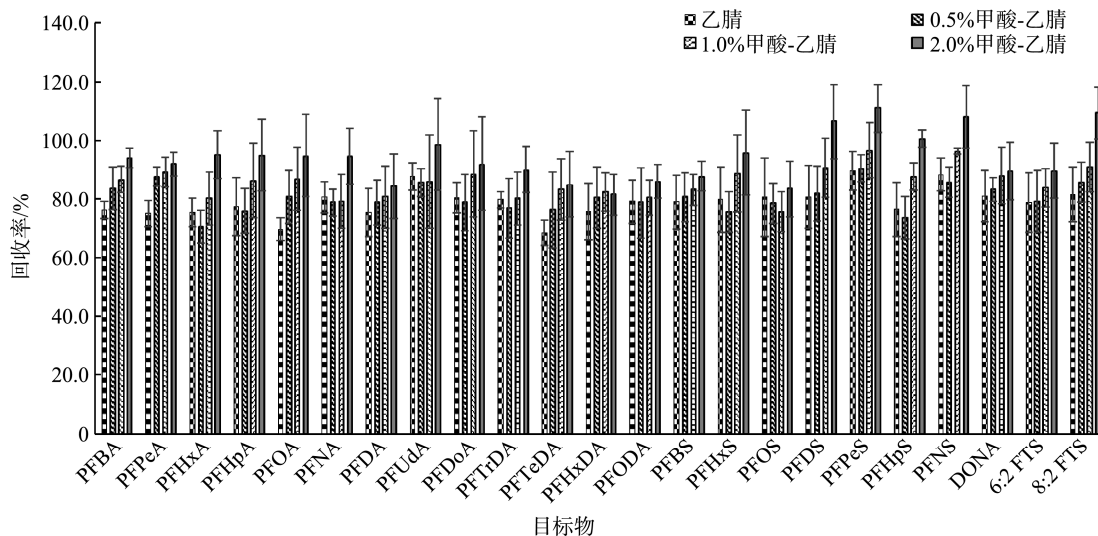


图 2 不同萃取溶剂对 23 种 PFASs 回收率的影响($n=6$)

Fig.2 Effects of different extraction solvents on the recoveries of the 23 kinds of PFASs ($n=6$)

2.1.3 质谱条件优化

PFASs 属于酸性化合物, PFCAs 与 PFASs 分子结构中分别含有不易质子化的 COO^- 与 SO_3^{2-} 基团, 一般采用负离子模式扫描。分别配制质量浓度为 100 ng/mL 的 23 种 PFASs 目标物和 13 种同位素内标的单标溶液, 不经色谱柱直接进样。首先采用 MS Scan 模式, 在 m/z 200~1000 范围内扫描, 发现 PFASs 的 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 分子离子峰较强, 大部分目标物以电离后丢失 COO^- 上的氢原子为主, 在此基础上, 不断优化锥孔电压值, 使 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 峰响应最强; 其次选择 Daughter Scan 模式, PFCAs 类化合物的二级质谱扫描中, 易丢失 $m/z=44$ 的准分子离子, 生成 $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}_2]^-$ 后 C-C 键断裂形成不同数量的 $[\text{C}_x\text{F}_y]^-$ 碎片离子; PFASs 类化合物的子离子碎片中 $[\text{SO}_3]^-$ 的丰度较高, $m/z=79.9$, 此外还包含不同数量的 C-C 键断裂后的生成的全氟磺酸基碎片 $[\text{C}_x\text{F}_y-\text{SO}_3]^-$ 。通过优化碰撞能量, 选择丰度最高与次高的碎片离子分别作为定量、定性离子, 但部分化合物碎片离子较少(PFBA、PFPeA), 只能找到一个子离子。最终优化后的 23 种目标化合物和 13 种内标物的监测离子对及碰撞能量见表 2。

2.2 样品前处理条件优化

2.2.1 提取溶剂的优化

淡水鱼中含有丰富的脂肪及蛋白质, 根据文献报道^[29], 乙腈是一种有效的蛋白沉淀剂, 因此选择乙腈作为萃取溶剂。PFASs 属于酸性化合物, 在酸性环境下可处于非解离状态, 有利于进入有机相, 因此本研究考察了含不同体积分数甲酸的乙腈溶液对提取效率的影响。本研究考察了乙腈、0.5%甲酸-乙腈溶液、1.0%甲酸-乙腈溶液、2.0%甲酸-乙腈溶液 4 种提取溶剂对淡水鱼中 23 种 PFASs 提取效率的影响。结果表明用 2%甲酸-乙腈溶液提取的效率最好, 在 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平下, 目标物的平均回收率为 81.5%~111.0%, 结果见图 2。因此, 本研究选择 2%甲酸-乙腈溶液为提取溶剂。

2.2.2 净化条件的优化

磷脂是广泛存在于动植物体内的一种含磷酸的复合脂质, 鱼类肌肉中含量最多的脂类为磷脂^[32], 淡水鱼样品经有机溶剂提取后, 如净化过程不能有效去除磷脂等基质干扰物, 在电离过程中可导致目标物质谱信号的离子抑制, 从而降低分析物的灵敏度。本研究采用固相萃取法对提取溶液进行净化, 通过空白淡水鱼基质加标(5.0 μg/kg)后, 按 1.3.2 中的前处理方法处理和分析, 比较了不同填料固相萃取柱的净化效果, 包括 HLB、WAX 及去磷脂 PPR Pro 小柱。由图 3 可知, 采用 HLB 固相萃取柱时 23 种 PFASs 的回收率仅为 4.9%~47.7%, 明显低于 WAX 及去磷脂 PPR Pro 小柱; 采用 WAX 小柱净化时, 除 PFPeA、PFTeDA、PFBS 与 PFOS 外, 其余 19 种 PFASs 的回收率均低于去磷脂 PPR Pro 小柱。因此, 本研究选择去磷脂 PPR Pro 小柱作为净化方法。

2.3 方法学考察

2.3.1 方法的线性关系、检出限与定量限

将质量浓度为 0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 ng/mL 的标准溶液(内标含量均为 10 ng/mL), 按照 1.3.3 中的仪器条件进行测定。以目标物的质量浓度之比为横坐标、与对应同位素内标的峰面积之比为纵坐标, 绘制标准曲线。23 种 PFASs 在 0.5~100.0 ng/mL 质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数(r^2)均大于 0.980。选择空白淡水鱼样本, 加入 100 μL 质量浓度为 1.00 ng/mL 的 23 种 PFASs 混合标准溶

液, 按照上述 1.3.2 中的样本前处理方法操作后, 上机测试, 计算平均信噪比($n=6$), 以 3 倍信噪比($S/N=3$)计算方法 LOD, 10 倍信噪比($S/N=10$)计算定量限(limit of quantitation, LOQ)。23 种 PFASs 的 LODs 为 0.030~0.170 μg/kg, LOQs 为 0.100~0.567 μg/kg, 具体结果见表 3。

2.3.2 回收率和精密度

取 2.0 g 空白淡水鱼样品, 选择 1、5 和 10 倍 LOQ 作为添加量, 加入适量 23 种 PFASs 的混合标准溶液, 使其浓度分别为 0.5、2.5、5.0 μg/kg, 按 1.3.2 中的前处理方法处理和分析, 内标法定量, 每个水平平行测定 9 次, 计算方法的回收率和相对标准偏差, 以评价方法的准确度及精密度。结果表明 23 种 PFASs 目标分析物在淡水鱼中的添加回收率为 72.9%~111.0%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 3.0%~17.5%范围内, 结果见表 4。

2.4 实际样品检测

采用所建立的方法检测质控品中 PFOS、PFOA 含量, 检测结果的 $|Z|$ 均小于 2, 结果均为满意, 详见图 4。采集淡水鱼样本 40 份, 取适量有代表性的可食部分试样, 切成小块, 组织捣碎机捣碎后, 按照所建立的方法检测 23 种 PFASs 的含量。结果显示, 实际样品中检出 PFNA、PFDA、PFOS 3 种目标物, 含量在 0.204~1.540 μg/kg, PFOS 检出率最高(35%), 图 5 为阳性淡水鱼样品中检出的 3 种 PFASs 的 MRM 色谱图。

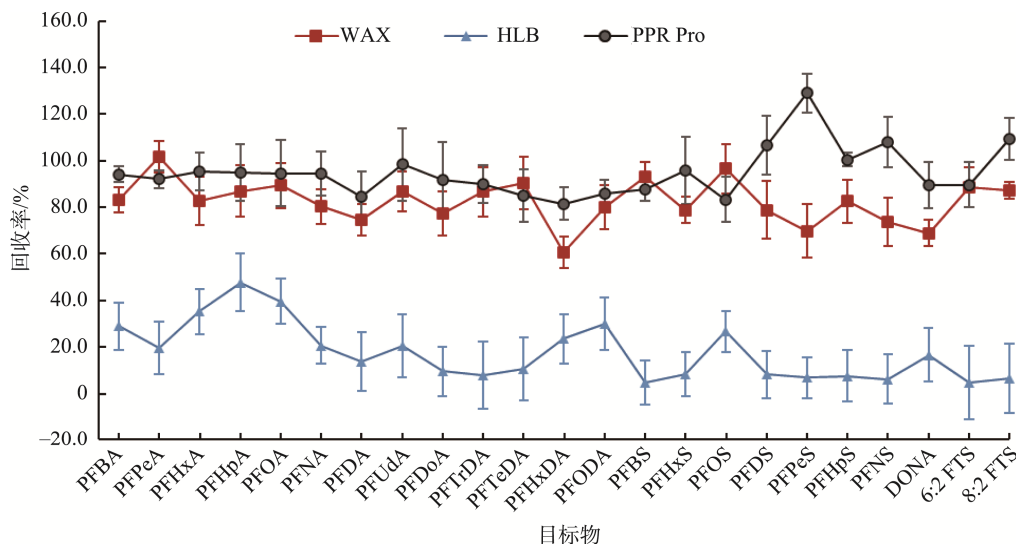


图 3 不同净化材料对 23 种 PFASs 回收率的影响($n=6$)
Fig.3 Effects of different purification materials on recoveries of 23 kinds of PFASs ($n=6$)

表 3 23 种 PFASs 的线性方程、线性范围、相关系数(r^2)、方法 LODs 及 LOQs ($n=6$)

Table 3 Linear equations, linear ranges, correlation coefficient (r^2), LODs and LOQs of 23 kinds of PFASs ($n=6$)

目标物	线性方程	线性范围/(ng/mL)	r^2	LODs/(μg/kg)	LOQs/(μg/kg)
PFBA	$Y=0.82662X-0.420165$	0.5~100.0	0.9935	0.150	0.500
PFPeA	$Y=0.791984X-0.377498$	0.5~100.0	0.9974	0.150	0.500
PFHxA	$Y=0.946889X-0.277021$	0.5~100.0	0.9963	0.150	0.500

表 3(续)

目标物	线性方程	线性范围/(ng/mL)	r^2	LODs/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQs/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
PFHpA	$Y=0.653215X-0.623983$	0.5~100.0	0.9857	0.100	0.300
PFOA	$Y=0.746692X+2.66714$	0.5~100.0	0.9889	0.170	0.567
PFNA	$Y=0.73903X-0.504121$	0.5~100.0	0.9972	0.090	0.300
PFDA	$Y=1.0948X-0.244595$	0.5~100.0	0.9910	0.060	0.200
PFUdA	$Y=1.18316X-0.69153$	0.5~100.0	0.9944	0.050	0.167
PFDoA	$Y=0.932256X-0.508988$	0.5~100.0	0.9960	0.040	0.133
PFTTrDA	$Y=0.809785X-0.31495$	0.5~100.0	0.9946	0.130	0.433
PFTeDA	$Y=0.238474X-0.16961$	0.5~100.0	0.9958	0.130	0.433
PFHxDA	$Y=0.183561X-0.0693887$	0.5~100.0	0.9945	0.130	0.433
PFODA	$Y=0.269321X-0.124481$	0.5~100.0	0.9980	0.130	0.433
PFBS	$Y=0.304578X-0.268669$	0.5~100.0	0.9961	0.130	0.433
PFHxS	$Y=0.887908X-0.272432$	0.5~100.0	0.9947	0.120	0.400
PFOS	$Y=1.21091X-0.515539$	0.5~100.0	0.9943	0.150	0.500
PFDS	$Y=0.664659X-0.00343536$	0.5~100.0	0.9967	0.100	0.333
PFPeS	$Y=1.43025X-1.08745$	0.5~100.0	0.9967	0.100	0.333
PFHpS	$Y=1.0199X+0.315826$	0.5~100.0	0.9979	0.070	0.233
PFNS	$Y=1.34366X-0.495068$	0.5~100.0	0.9928	0.100	0.333
DONA	$Y=1.82598X-0.401255$	0.5~100.0	0.9990	0.030	0.100
6:2 FTS	$Y=3.17261X-1.3163$	0.5~100.0	0.9949	0.030	0.100
8:2 FTS	$Y=3.28164X-1.06736$	0.5~100.0	0.9992	0.060	0.200

表 4 23 种 PFASs 的加标回收率和 RSDs ($n=9$)Table 4 Spiked recoveries and RSDs of 23 kinds of PFASs ($n=9$)

目标物	加标量 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标量 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标量 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
PFBA	85.2	5.4	95.5	3.8	94.1	3.3
PFPeA	75.0	8.7	87.6	4.4	92.1	4.0
PFHxA	78.4	16.3	90.8	10.8	95.3	8.1
PFHpA	87.4	11.3	90.1	12.9	94.9	12.3
PFOA	75.3	14.7	90.8	10.7	94.7	14.0
PFNA	78.8	15.2	86.4	9.0	94.6	9.4
PFDA	80.4	14.4	86.1	5.3	84.4	11.2
PFUdA	73.9	15.6	88.2	14.0	98.4	15.5
PFDoA	82.8	14.9	87.9	12.5	91.9	15.9
PFTTrDA	81.6	17.5	86.4	5.0	90.0	8.0
PFTeDA	77.9	13.3	82.1	7.0	85.0	11.3
PFHxDA	75.4	13.2	75.9	8.2	81.5	7.0
PFODA	72.9	11.0	87.4	9.6	86.1	5.8
PFBS	86.6	12.9	83.5	9.4	87.8	5.1
PFHxS	79.7	11.8	96.8	12.1	95.8	14.4
PFOS	81.0	6.4	86.2	10.6	83.4	9.6
PFDS	87.0	9.0	98.1	9.6	106.5	12.6
PFPeS	108.3	9.5	107.3	15.6	111.0	8.2
PFHpS	88.7	11.9	104.6	3.9	100.5	3.0
PFNS	92.0	10.5	89.9	7.7	108.1	10.8
DONA	80.0	14.5	87.0	4.5	89.6	9.9
6:2 FTS	82.7	14.1	88.3	9.8	89.7	9.5
8:2 FTS	94.1	10.7	100.7	10.4	109.3	8.9

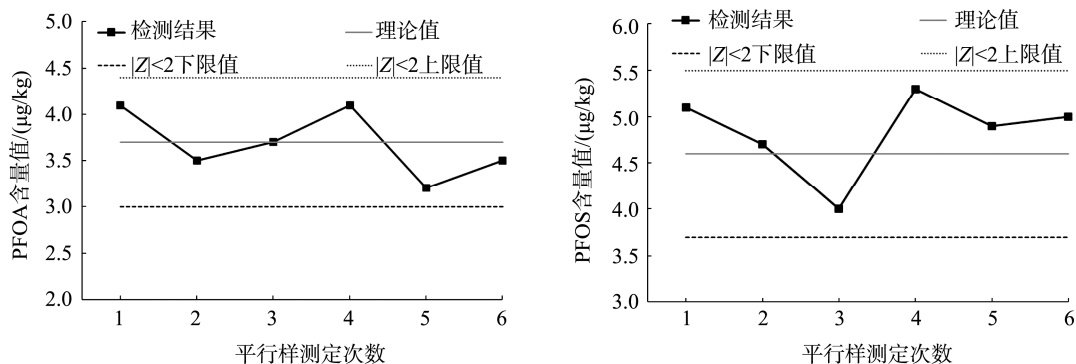


图 4 质控品中 PFOS、PFOA 测定结果(n=6)
Fig.4 Determination results of PFOA and PFOS in quality control sample (n=6)

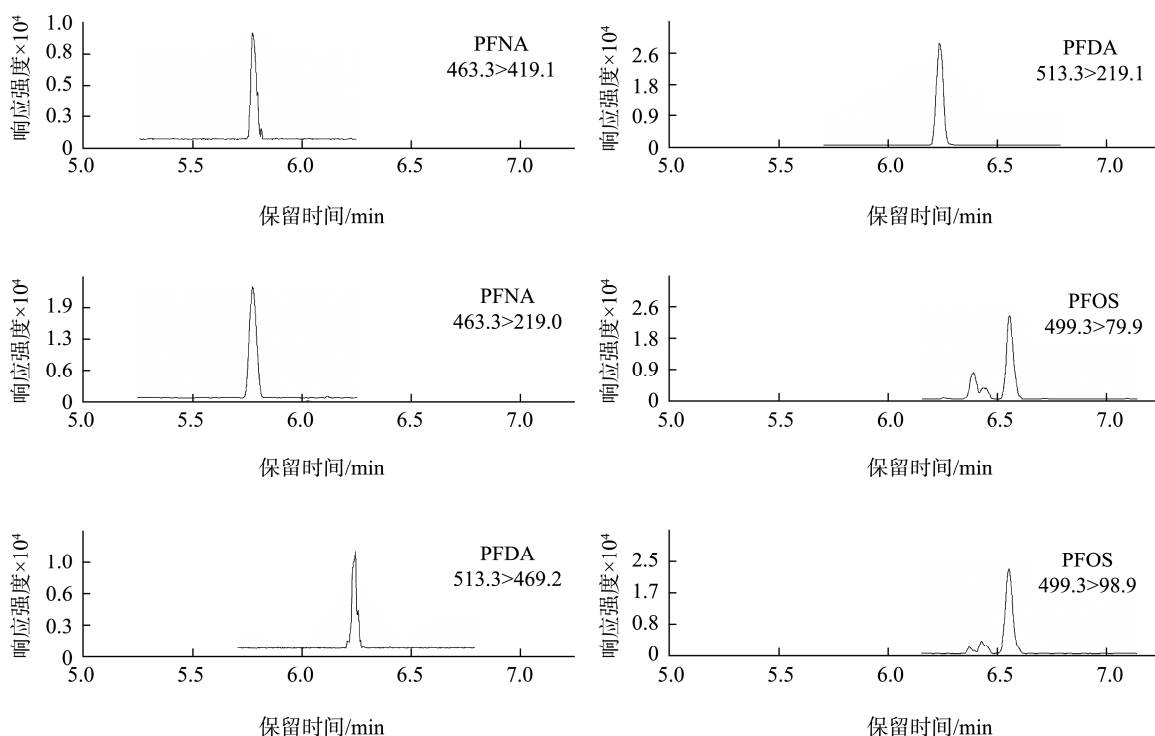


图 5 阳性淡水鱼样品中 PFASs 的 MRM 色谱图
Fig.4 MRM chromatograms of PFASs detected in freshwater fish

3 结论

本研究通过对提取溶剂、净化小柱、色谱-质谱条件的优化, 并进行方法学验证, 建立了 UPLC-MS/MS 同时检测淡水鱼中 23 种 PFASs 的测定方法。方法前处理简单, 提取效率高, 通过去磷脂 PPR Pro 小柱净化, 可有效去除基质对分析的干扰, 并用所建立的方法对淡水鱼样品进行分析。该方法灵敏度、准确度及精密度等方法学指标较好, 抗干扰能力强, 适用于淡水鱼中痕量 PFASs 的分析, 为进一步开展鱼类产品中 PFASs 污染物水平监测、评估 PFASs

的健康风险提供高效的检测手段。

参考文献

[1] LU ZB, SONG LN, ZHAO Z, *et al.* Occurrence and trends in concentrations of perfluoroalkyl substances (PFASs) in surface waters of eastern China [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 820-827.
[2] 周珍, 胡宇宁, 史亚利, 等. 武汉地区水环境中全氟化合物污染水平及其分布特征[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(3): 425-433.
ZHOU Z, HU YN, SHI YL, *et al.* Occurrence and distribution of per-and polyfluoroalkyl substances in waste water and surface water samples in Wuhan [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(3): 425-433.

- [3] ROSE M, FERNANDES A, MORTIMER D, *et al.* Contamination of fish in UK fresh water systems: Risk assessment for human consumption [J]. *Chemosphere*, 2015, 122: 183–189.
- [4] 张茜, 王珺冀, 林祝在, 等. 水体和四类食品中全氟化合物污染水平及健康风险评估[J]. *微量元素与健康研究*, 2024, 41(3): 45–47.
ZHANG Q, WANG JJ, LIN JZ, *et al.* Perfluorinated compounds in water bodies and four food groups pollution levels and health risk assessment [J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2024, 41(3): 45–47.
- [5] SU HQ, LU YL, WANG P, *et al.* Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in indoor and outdoor dusts around a mega fluorochemical industrial park in China: Implications for human exposure [J]. *Environment International*, 2016, 94: 667–673.
- [6] 刘嘉烈, 石运刚, 唐娜, 等. 重庆长江流域鲫鱼和沉积物中 17 种全氟化合物污染特征[J]. *环境化学*, 2020, 39(12): 3450–3461.
LIU JL, SHI YG, TANG N, *et al.* Pollution characteristics of seventeen per-and polyfluoroalkyl substances in fish and sediments of Yangtze River Basin in Chongqing City [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(12): 3450–3461.
- [7] 魏子皓, 周冬仁, 郝贵杰, 等. 南太湖 6 种典型鱼类中全氟化合物的分布特征及其健康风险[J]. *环境科学学报*, 2024, 44(4): 390–400.
WEI ZH, ZHOU DR, HAO GJ, *et al.* Distribution characteristics of perfluorinated compounds in six typical fish species from South Taihu Lake and their health risks [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024, 44(4): 390–400.
- [8] LI Y, YU N, DU L, *et al.* Transplacental transfer of per-and polyfluoroalkyl substances identified in paired maternal and cord sera using suspect and non-target screening [J]. *Environmental Science Technology*, 2020, 54(6): 3407–3416.
- [9] YEUNG LW, MIYAKE Y, TANIYASU S, *et al.* Perfluorinated compounds and total and extractable organic fluorine in human blood samples from China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 8140–8145.
- [10] SUNDERLAND EM, HU XC, DASSUNCAO C, *et al.* A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects [J]. *Journal of Exposure Science Environmental Epidemiology*, 2019, 29(2): 131–147.
- [11] LETER G, CONSALES C, ELEUTERI P, *et al.* Exposure to perfluoroalkyl substances and sperm DNA global methylation in arctic and european populations [J]. *Environmental Molecular Mutagenesis*, 2014, 55(7): 591–600.
- [12] PHILIPP E, GRANDJEA N, ELISABET H, *et al.* Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds [J]. *Jama*, 2012, 307(4): 391–397.
- [13] International Agency for Research on Cance (IARC). IARC Monographs evaluate the carcinogenicity of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) [EB/OL]. (2023-11-07). [2024-12-12]. <https://www.iarc.who.int/infographics/iarc-monographs-evaluate-the-carcinogenicity-of-pfoa-and-pfos/>
- [14] 中华人民共和国生态环境部. 关于禁止生产、流通、使用和进出口林丹等持久性有机污染物的公告[EB/OL]. (2023-1-23). [2024-12-12]. http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk01/201903/t20190312_695462.html
Ministry of Ecology and Environment, People's Republic of China. Notice on the prohibition of the production, circulation, use, import and export of persistent organic pollutants such as lindane [EB/OL]. (2023-1-23). [2024-12-12]. http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk01/201903/t20190312_695462.html
- [15] 中华人民共和国中央人民政府. 重点管控新污染物清单(2023 年版)[EB/OL]. (2022-12-29). [2024-12-12]. https://www.gov.cn/zhengce/2022-12/30/content_5734728.htm
Central Government of the People's Republic of China. Priority control list of new pollutants (2023 version) [EB/OL]. (2022-12-29). [2024-12-12]. https://www.gov.cn/zhengce/2022-12/30/content_5734728.htm
- [16] CHEN H, HAN J, ZHANG C, *et al.* Occurrence and seasonal variations of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) including fluorinated alternatives in rivers, drain outlets and the receiving Bohai Sea of China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231(Pt 2): 1223–1231.
- [17] 潘奕陶. 新兴全氟及多氟烷基化合物的环境分布和生殖健康效应[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
PAN YT. Environmental distribution and reproductive health effects of emerging perfluorinated and polyfluoroalkyl compounds [D]. Beijing, University of Chinese Academy of Sciences, 2018
- [18] CORNELIS C, D'HOLLANDER W, ROOSENS L, *et al.* First assessment of population exposure to perfluorinated compounds in Flanders, Belgium [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(3): 308–314.
- [19] TITTELMIER SA, PEPPER K, SEYMOUR C, *et al.* Dietary exposure of Canadians to perfluorinated carboxylates and perfluorooctane sulfonate via consumption of meat, fish, fast foods, and food items prepared in their packaging [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(8): 3203–3210.
- [20] WANG XL, ZHANG QC, ZHAO ZY, *et al.* A multi-plug filtration (m-PFC) cleanup method based on carboxylic multi-walled carbon nanotubes for the detection of 14 perfluorinated compounds and dietary risk assessment of chicken, beef, and mutton collected from Shanghai markets [J]. *Food Control*, 2021, 1: 130.
- [21] 柳思帆, 王铁宇, 薛科社, 等. 北京水源地鱼体全氟化合物的暴露水平及其健康风险[J]. *生态毒理学学报*, 2017, 12(1): 111–118.
LIU SF, WANG TY, XUE KS, *et al.* Occurrence and human health risk of PFASs in fishes from drinking water sources of Beijing [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(1): 111–118.
- [22] HAUG LS, THOMSEN C, BRANTSÆTER AL, *et al.* Diet and particularly seafood are major sources of perfluorinated compounds in humans [J]. *Environment International*, 2010, 36(7): 772–778.
- [23] CAMPO J, LORENZO M, PEREZ F, *et al.* Analysis of the presence of

- perfluoroalkyl substances in water, sediment and biota of the Jucar River (E Spain). Sources, partitioning and relationships with water physical characteristics [J]. *Environmental Research*, 2016, 147: 503–512.
- [24] 王春兰, 张海焯, 朱丽, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定纺织品中11种挥发性全氟化合物前体物[J]. *色谱*, 2021, 39(11): 1239–1246.
- WANG CL, ZHANG HX, ZHU L, *et al.* Simultaneous determination of 11 volatile perfluorinated compound precursors in textiles using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2021, 39(11): 1239–1246.
- [25] 曾广丰, 谢建军, 王璐, 等. 气相色谱-四极杆/飞行时间质谱法快速测定化妆品中全氟和多氟化合物[J]. *质谱学报*, 2024, 45(5): 682–690.
- ZENG GF, XIE JJ, WANG L, *et al.* Rapid detection of per-and polyfluoroalkyl compounds in cosmetics using gas chromatography-quadrupole/time of flight mass spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2024, 45(5): 682–690.
- [26] BERGER U, GLYNN A, HOLMSTRÖM KE, *et al.* Fish consumption as a source of human exposure to perfluorinated alkyl substances in Sweden analysis of edible fish from Lake Vättern and the Baltic Sea [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(6): 799–804.
- [27] 刘逸飞, 李阳, 赵楠楠, 等. 北京市售动物源性食品中全氟化合物赋存及居民摄入风险评估[J]. *环境化学*, 2021, 40(11): 3360–3367.
- LIU YF, LI Y, ZHAO NN, *et al.* Occurrence of perfluoroalkyl substances in animal-derived food in Beijing and risk assessment of residents' intake [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(11): 3360–3367.
- [28] 谢刘伟, 张鸿, 李静, 等. 鸡蛋中全氟化合物残留特征及其风险评估[J]. *食品与发酵工业*, 2015, 41(01): 225–229.
- XIE LW, ZHANG H, LI J, *et al.* Residues and risk assessment of perfluorinated compounds in eggs [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2015, 41(1): 225–229.
- [29] 刘小琦, 刘真真, 王美玉, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱分析鱼中13种全氟及多氟烷基化合物[J]. *色谱*, 2024, 42(8): 740–748.
- LIU XQ, LIU ZZ, WANG MY, *et al.* Determination of 13 perfluorinated an polyfluoroalkyl substances in fishes by QuEChERS-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2024, 42(8): 740–748.
- [30] 张娇娇, 李璐涵, 柏明华, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物源性食品中全氟辛酸磺酸和全氟辛酸含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(10): 217–223.
- ZHANG JJ, LI LH, BO MH, *et al.* Simultaneous determination of perfluorooctane sulfonate acid and perfluorooctanoic acid in food of animal origin by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(10): 217–223.
- [31] 程哲宇, 刘艳娜, 曲广波, 等. 高效液相色谱-高分辨质谱法检测全氟烷基羧酸的方法优化[J]. *环境化学*, 2025, 44(9): 1–11.
- CHENG ZY, LIU YN, QU GB, *et al.* Optimization of an analytical method for perfluoroalkyl carboxylic acids using high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2025, 44(9): 1–11.
- [32] 夏春丽, 李华, 李树国. 几种常见淡水鱼的脂类分析[J]. *食品工业科技*, 2008(11): 255–257.
- XIA CL, LI H, LI SG. Lipid classes analysis for several common freshwater fishes [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2008(11): 255–257.

(责任编辑: 蔡世佳 安香玉)