

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250217006

引用格式: 李丽萍, 郭垣, 杨大进, 等. 高效增强除脂双层柱结合超高效液相色谱-串联质谱法快速测定食品中 23 种全氟及多氟烷基化合物含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(14): 47-56.

LI LP, GUO Y, YANG DJ, *et al.* Determination of 23 kinds of per-and polyfluoroalkyl substances in food by high efficiency reinforced fat removal bilayer column-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(14): 47-56. (in Chinese with English abstract).

高效增强除脂双层柱结合超高效液相色谱-串联质谱法快速测定食品中 23 种全氟及多氟烷基化合物含量

李丽萍^{1#}, 郭垣^{2#}, 杨大进², 赵榕¹, 刘平¹, 高洁^{2*}, 范赛^{1*}

(1. 北京市疾病预防控制中心, 北京 100013; 2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022)

摘要: 目的 建立高效增强除脂双层柱结合超高效液相色谱-串联质谱法 (ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS) 同时检测食品中 23 种全氟和多氟烷基化合物 (per-and polyfluoroalkyl substances, PFASs) 的分析方法。**方法** 试样经提取、离心后, 上清液经高效增强除脂双层柱的快速滤过式固相萃取柱净化后, Shim-pack GISS Hp 3 μm C₁₈ 色谱柱分离, 以 2 mmol/L 甲酸铵水溶液和甲醇为流动相进行梯度洗脱, 质谱采用多反应监测模式 (multiple response monitoring, MRM), 内标法定量。**结果** 23 种目标化合物在色谱柱上有很好的保留, 在 0.2~50.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内具有良好线性 ($r^2 \geq 0.995$)。全氟丁烷羧酸 (perfluorobutanoic acid, PFBA) 和全氟戊烷羧酸 (perfluoropentanoic acid, PFPeA) 的检出限 (limits of detection, LODs) 为 0.06 $\mu\text{g/kg}$ 、定量限 (limits of quantitation, LOQs) 为 0.18 $\mu\text{g/kg}$; 剩余 21 种全氟和多氟烷基化合物的 LODs 为 0.03 $\mu\text{g/kg}$ 、LOQs 为 0.09 $\mu\text{g/kg}$ 。在猪肉、鱼肉和液态乳类基质样品中添加 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 浓度水平的混合标准溶液做加标回收实验, 结果显示平均回收率为 70.3%~120.0%, 相对标准偏差为 1.56%~9.87%。**结论** 该方法简单、快速、结果准确、灵敏度高, 适合测定食品中 23 种 PFASs。

关键词: 全氟和多氟烷基化合物; 高效增强除脂双层柱; 超高效液相色谱-串联质谱法

Determination of 23 kinds of per-and polyfluoroalkyl substances in food by high efficiency reinforced fat removal bilayer column-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LI Li-Ping^{1#}, GUO Yuan^{2#}, YANG Da-Jin², ZHAO Rong¹, LIU Ping¹, GAO Jie^{2*}, FAN Sai^{1*}

收稿日期: 2025-02-17

#李丽萍和郭垣为共同第一作者

第一作者: 李丽萍(1982—), 女, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全与食品理化检验。E-mail: lkf666@yeah.net

郭垣(1996—), 女, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为食品卫生。E-mail: guoyuan@cfssa.net.cn

*通信作者: 高洁(1986—), 女, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为食品卫生。E-mail: gaojie@cfssa.net.cn

范赛(1982—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全与食品理化检验。E-mail: fansai@163.com

(1. Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100013, China;
2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of 23 kinds of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in food by high efficiency reinforced fat removal bilayer column-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The sample was extracted and centrifuged, high efficiency reinforced fat removal bilayer column method was adopted for the purification, the sample solution was separated on an Shim-pack GISS Hp 3 μm C₁₈ column using 2 mmol/L ammonium formate and methanol as mobile phase for gradient elution, detected by tandem mass spectrometry with multiple reactions monitoring (MRM), and quantified by internal standard method. **Results** The 23 kinds of target compounds of PFASs were well retained on the chromatographic column with good linearity in the range of 0.2–50.0 $\mu\text{g/L}$ ($r^2 > 0.995$). The limits of detection (LODs) and the limits of quantitation (LOQs) about perfluorobutanoic acid (PFBA) and perfluoropentanoic acid (PFPeA) were 0.06 $\mu\text{g/kg}$ and 0.18 $\mu\text{g/kg}$ respectively. LODs and LOQs about the remaining 21 kinds of perfluorinated compounds were 0.03 $\mu\text{g/kg}$ and 0.09 $\mu\text{g/kg}$, respectively. The recoveries of the 23 kinds of target compounds of 2.0 $\mu\text{g/kg}$ and 10.0 $\mu\text{g/kg}$ spiked levels in the meat, fish and milk matrix ranged from 70.3%–120.0% with relative standard deviations of 1.56%–9.65%. **Conclusion** This method is easy, fast, accurate and sensitive, which is suitable for the determination of 23 kinds of PFASs in food.

KEY WORDS: per-and polyfluoroalkyl substances; high efficiency reinforced fat removal bilayer column; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引言

全氟及多氟烷基化合物^[1-4](per-and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一种人工合成的将碳链上与碳元素相连的氢元素部分或全都用氟元素取代所产生的一类物质,通常由疏水性烷基链和亲水性官能团组成^[5]。因其良好的化学稳定性、耐热性、疏水疏油性^[1,6-7]及高表面活性等特性,被广泛应用于纺织品^[2]、皮革保护剂、纸张涂料、农药和消防泡沫^[8-9]等人类生产和生活领域^[10-11]。毒理学和流行病学研究表明 PFASs 具有潜在的神经毒性^[5]、免疫毒性^[12-13]、生殖毒性^[14-16]和内分泌毒性^[17]等,并对多个器官产生直接或间接毒性作用^[18]。由于碳氟键极强的稳定性^[19],PFASs 具有持久性^[6,20-22]、生物积累性^[3,23]等特点,其潜在毒性以及长距离迁移性等特性^[24]使得其污染已经逐渐成为全球性问题。环境介质中的 PFASs 进入到动物体内,会发生生物蓄积作用并通过食物链^[8,25]被逐级放大,从而产生多种毒性效应,可能导致器官衰竭或癌变^[3,7,26-27]。全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)及其盐类、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)及其盐类和全氟己烷磺酸(perfluorohexane sulfonic acid, PFHxS)及其盐类及相关化合物已相继被联合国环境规划署《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》列为持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)管控清单,我国在 2023 年也出台了相应的限制政策,将上述物质列入《重点管控新污染物清单》^[28-29]; 2023 年 11 月,国际癌症研究机构将

PFOA 归类为“对人类致癌”1 类致癌物,PFOS 归类为“可能对人类致癌”2B 类致癌物^[30]。人体主要通过呼吸吸入、皮肤接触、食物链循环和饮水暴露^[17]4 种途径接触 PFASs,其中食物链摄取是主要途径。人体内 PFASs 持续存在,其消除半衰期从 2 年到 8 年不等^[31]。

我国现行检测标准 GB 5009.253—2016《食品安全国家标准 动物源性食品中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定》中涵盖了 PFOS 和 PFOA 2 种典型 PFASs。国内外食品中 PFASs 检测前处理技术有液液萃取、液固萃取、固相萃取、QuEChERS 法等^[14,16,26],检测技术包括液相色谱-质谱技术(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)^[26]、分子印迹传感器技术^[3,9]和高分辨质谱法^[6,14,32]等,涉及的 PFASs 的种类从几种到几十种不等^[21,32]。LC-MS 因其特异性强、灵敏度高、线性范围宽等优势是 PFASs 检测的金标准^[17,26]。食品中 PFASs 检测仍然面临挑战。首先,传统的 PFOA 和 PFOS 虽然已限制使用,但其多种替代物由于极性、溶解性和色谱保留行为等差异,同时检测会出现溶剂效应和色谱不保留等现象;其次,PFASs 检测水平为痕量和超痕量,食品基质因富含脂肪、蛋白质、磷脂等,基质效应和背景干扰复杂,提取、净化和富集困难,目前主流净化方式包括复合吸附剂^[33]、弱阴离子交换固相萃取柱^[32]、通过式脂质吸附型固相萃取柱^[34]等,这些净化方式或存在操作复杂需活化和洗脱,或存在只保留部分目标组分导致回收率差等问题;再次,PFASs 是一类环境污染物,本底干扰大,特别是低碳链的物质如全氟丁烷

羧酸(perfluorobutanoic acid, PFBA)在检测仪器、耗材和提取溶剂中被大量检出。

本研究使用中等极性的乙腈提取目标化合物, 使用高效增强除脂双层柱进行净化, 将内标的使用范围扩大到 14 种, 建立了超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中 23 种 PFASs 的分析方法, 为食品中 PFASs 的监测、膳食暴露和评估相关的疾病负担提供了有利的技术支持。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

ACQUITY UPLC H-Class 超高效液相色谱仪、Xevo TQS 三重四极杆质谱仪(美国 Waters 公司); XPE105 十万分之一电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); 3-18K 高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司); M8800H-C 超声波清洗机(美国 Branson 公司); Shim-pack GISS Hp C₁₈ (2.1 mm×150 mm, 3 μm)色谱柱(日本 Shimadzu 公司); Milli-Q 超纯水仪(德国 Merck 公司); 高效增强除脂双层专用柱 HLB-P/HMR-Lipid (200 mg/300 mg, 6 mL, 北京纳鸥公司)。

23 种全氟和多氟烷基化合物混合标准品(5.0 μg/mL)、全氟十三酸内标(50 μg/mL)(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 13 种全氟和多氟烷基化合物混合内标(2.0 μg/mL, 加拿大 Wellington 公司); 乙腈、甲醇(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 甲酸铵(色谱纯, 北京迪科马科技有限公司)。

1.2 食品样品

食品样品采集于超市和农贸市场。散装样品每份样品采样量大于 500 g; 预包装样品同一批号(或生产日期)的食品为 1 份样品, 每份样品的采样量大于 500 g, 单个包装重量 250 g 以上的, 每份样品采集 3~4 个包装, 单个包装在 250 g 以下的, 每份样品采集 5~8 个包装。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液配制

混合标准中间液: 用甲醇将 23 种混合标准溶液配制成质量浓度为 200 ng/mL 全氟化合物的混合标准中间液, 4 °C 保存。

同位素内标中间液: 用甲醇将 14 种同位素混合内标溶液配制成质量浓度为 200 ng/mL 全氟和多氟烷基化合物的内标工作液, 4 °C 保存。

标准曲线: 用甲醇溶液将混合标准工作液逐级稀释为质量浓度 0.2、1.0、5.0、10.0、50.0 ng/mL 混合标准系列溶液, 标准曲线中全氟化合物的定量内标质量浓度为 5.0 ng/mL。

1.3.2 样品前处理

固体样品: 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, 分成两份置于聚丙烯塑料离心管中, 作为试样和留样, 分别装入洁净容器中, 密封并标记, 于

-18 °C 避光保存; 蛋类样品: 将蛋去壳后, 搅拌均匀, 分成两份置于聚丙烯塑料离心管中, 作为试样和留样, 分别装入洁净容器中, 密封并标记, 于 -18 °C 保存备用。

固体样品(畜禽肉、水产品等)提取: 准确称取 2 g(精确至 0.001 g)试样置于 50 mL 具塞离心管中, 加入 10 μL 同位素内标使用液, 准确加入 2.0 mL 超纯水, 涡旋振荡 3 min, 加入 8.0 mL 乙腈, 混匀超声振荡 30 min, 10000 r/min 离心 10 min, 取全部上清液待净化。

液体样品(蛋类、液态乳等)提取: 准确称取 5 g(精确至 0.001 g)试样置于 50 mL 具塞离心管中, 加入 25 μL 同位素内标使用液, 加入 20 mL 乙腈, 混匀超声振荡 30 min, 10000 r/min 离心 10 min, 取上清液 10.0 mL 待净化。

吸取上述上清液, 按通过式的方式过固相萃取柱, 收集全部流出液, 加 1.5 g 氯化钠混匀振荡分层, 10000 r/min 离心 10 min, 取上层乙腈层 4.0 mL 氮吹吹干, 0.2 mL 甲醇复溶后供超高效液相色谱-串联质谱仪测定。

1.3.3 仪器条件

(1)超高效液相色谱条件

Shim-pack GISS Hp C₁₈ (2.1 mm×150 mm, 3 μm), 流动相: 2.0 mmol/L 甲酸铵水溶液(B₁)-甲醇(A₂), 流速: 0.4 mL/min, 进样体积: 2 μL, 柱温: 35 °C。液相色谱梯度洗脱程序: 0~0.5 min, 80% B₁; 0.5~9.0 min, 80%~5% B₁; 9.0~12.0 min, 5% B₁; 12.0~12.1 min, 80% B₁。

(2)质谱条件

离子源: 电喷雾电离(electrospray ionization, ESI), 负离子模式 ESI(-); 毛细管电压: 2.0 kV; 碰撞气: 氩气; 脱溶剂气温度: 500 °C; 脱溶剂气流量: 1000 L/h; 扫描模式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式。

1.4 数据处理

本研究采用 Masslynx 4.1 软件进行定性定量分析, 数据处理和绘图使用 Microsoft Office 2021 软件和 Origin 2021 软件。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

将 23 种混合标准溶液和 14 种内标稀释成 0.1 mg/L 质量浓度的流动注射溶液, 注入质谱仪中, 分别在正离子和负离子模式下进行一级质谱扫描。结果表明, 23 种化合物和 14 种内标在负离子模式下有质谱信号, 选择负离子模式, 确定化合物的分子离子峰, 将分子离子作为母离子, 再进一步进行二级质谱扫描, 选取丰度较强、干扰较小的两个子离子分别作为定性及定量离子, 并优化锥孔电压和碰撞能量, 23 种全氟化合物质谱参数优化结果见表 1, 对应表 1 的 23 种化合物的标准溶液 MRM 色谱图见图 1。

表1 23种PFASs及定量内标的质谱参数
Table 1 Mass spectrometry parameters of 23 kinds of PFASs and quantitative internal standards

化合物	英文全称	英文简称	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	定量内标	锥孔电压 /V	碰撞能量 /V
全氟丁酸	perfluorobutanoic acid	PFBA	213.0	169.0*	¹³ C ₄ -PFBA	20	8
全氟戊酸	perfluoropentanoic acid	PFPeA	262.9	218.9*	¹³ C ₅ -PFPeA	24	8
全氟己酸	perfluorohexanoic acid	PFHxA	312.9	268.9*	¹³ C ₅ -PFHxA	8	10
			312.9	118.9		8	16
全氟庚酸	perfluoroheptanoic acid	PFHpA	362.9	318.9*	¹³ C ₄ -PFHpA	22	10
			362.9	168.9		22	14
全氟辛酸	perfluorooctanoic acid	PFOA	412.9	368.9*	¹³ C ₈ -PFOA	18	10
			412.9	168.9		18	18
全氟壬酸	perfluorononanoic acid	PFNA	462.9	418.9*	¹³ C ₉ -PFNA	8	10
			462.9	218.9		8	14
全氟癸酸	perfluorodecanoic acid	PFDA	512.9	468.9*	¹³ C ₆ -PFDA	24	10
			512.9	218.9		24	181
全氟十一酸	perfluoroundecanoic acid	PFUdA	562.9	518.9*	¹³ C ₇ -PFUdA	10	10
			562.9	268.9		10	18
全氟十二酸	perfluorododecanoic acid	PFDoA	612.9	568.9*	¹³ C ₂ -PFDoA	30	12
			612.9	168.9		30	22
全氟十三酸	perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	662.9	618.9*	¹³ C ₂ -PFTTrDA	30	10
			662.9	168.9		30	26
全氟十四酸	perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	712.9	668.9*	¹³ C ₂ -PFTeDA	34	12
			712.9	168.9		34	28
全氟十六酸	perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	812.9	768.9*	¹³ C ₂ -PFTeDA	30	14
			812.9	168.9		30	32
全氟十八酸	perfluorooctadecanoic acid	PFODA	912.9	868.9*	¹³ C ₂ -PFTeDA	30	14
			912.9	268.9		30	30
全氟丁烷磺酸	perfluorobutane sulfonic acid	PFBS	298.9	79.9*	¹³ C ₃ -PFBS	76	26
			298.9	98.8		76	24
全氟己烷磺酸	perfluorohexane sulfonic acid	PFHxS	398.9	79.9*	¹³ C ₃ -PFHxS	20	36
			398.9	98.8		20	30
全氟辛烷磺酸	perfluorooctane sulfonic acid	PFOS	498.9	79.9*	¹³ C ₈ -PFOS	20	42
			498.9	98.8		20	38
全氟癸烷磺酸	perfluorodecane sulfonic acid sodium	PFDS	598.9	79.9*	¹³ C ₇ -PFUdA	20	52
			598.9	98.9		20	42
6/2 氯代多氟烷基醚磺酸	9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	F-53B(6/2)	530.9	82.9*	¹³ C ₆ -PFDA	58	34
			530.9	351.0		58	28
8/2 氯代多氟烷基醚磺酸	8:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonic acid	F-53B(8/2)	630.9	82.9*	¹³ C ₂ -PFDoA	36	28
			630.9	451.1		36	26
全氟壬烷磺酸	perfluorononane sulfonic acid	PFNS	548.5	79.8*	¹³ C ₇ -PFUdA	4	48
			548.5	98.9		4	44
4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸	4,8-dioxo-3H-perfluorononanoic acid	DONA	376.7	84.9*	¹³ C ₄ -PFHpA	2	30
			376.7	250.8		2	12
全氟戊烷磺酸	perfluoropentane sulfonic acid	PFPeS	348.6	79.9*	¹³ C ₅ -PFHxA	20	28
			348.6	98.8		20	28
全氟庚烷磺酸	perfluoroheptane sulfonic acid	PFHpS	448.9	79.9*	¹³ C ₈ -PFOA	94	36
			448.9	98.8		94	32

注: *为定量离子。

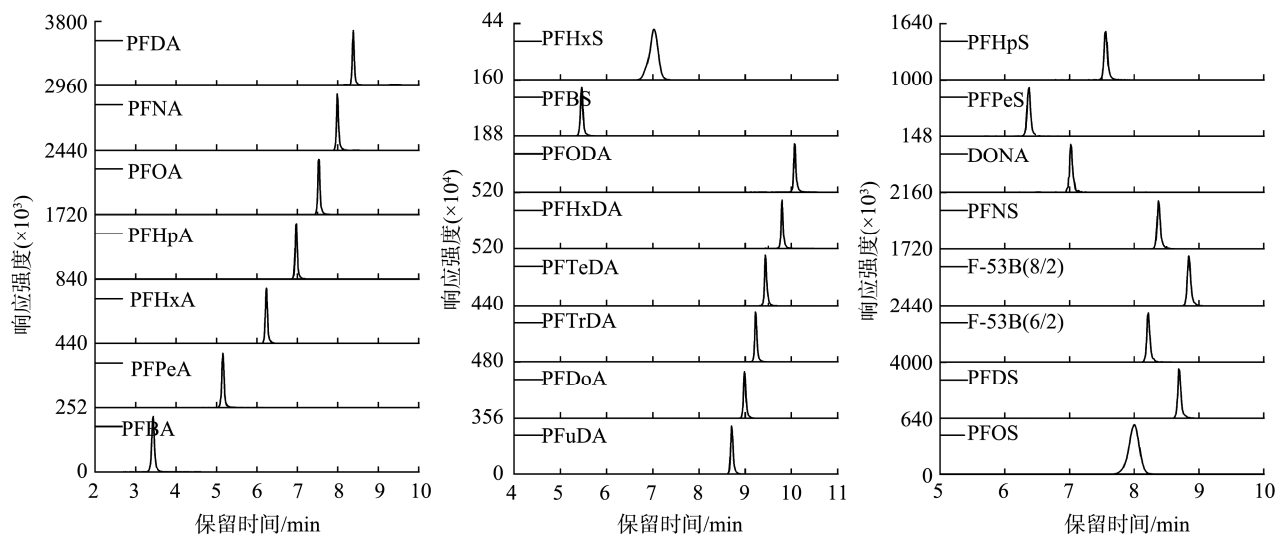


图 1 23 种 PFASs 的标准溶液 MRM 色谱图(10.0 ng/mL)
Fig.1 MRM chromatograms of standard solutions of 23 kinds of PFASs (10.0 ng/mL)

2.2 色谱条件选择

C₄-C₁₈ 不同碳链长度的全氟和多氟烷基化合物极性差异大, 本研究对比了甲醇-水流动相体系和乙腈-水流动相体系对全氟和多氟烷基化合物的洗脱能力图 2, 发现在 PFBA 和 PFPeA 的检测中, 甲醇-水流动相体系比乙腈-水流动相体系具有显著性优势, 所以选择甲醇-水作为流动相体系。本研究发现选择甲醇-水流动相体系色谱柱压力相对乙腈-

水流动相体系显著升高, 选择小颗粒度的色谱柱会出现柱压过载漏液的现象, 因此选择岛津 Shim-pack GISS Hp C₁₈ (2.1 mm×150 mm, 3 μm) 色谱柱作为分析柱, 实验结果显示 23 种化合物都有较好的保留和较高的灵敏度。在流动相中加入甲酸铵能提高目标化合物的响应并改善峰型, 选择甲酸铵溶液的浓度 2.0 mmol/L, 各组分响应值、峰型及分离度满足检测要求。

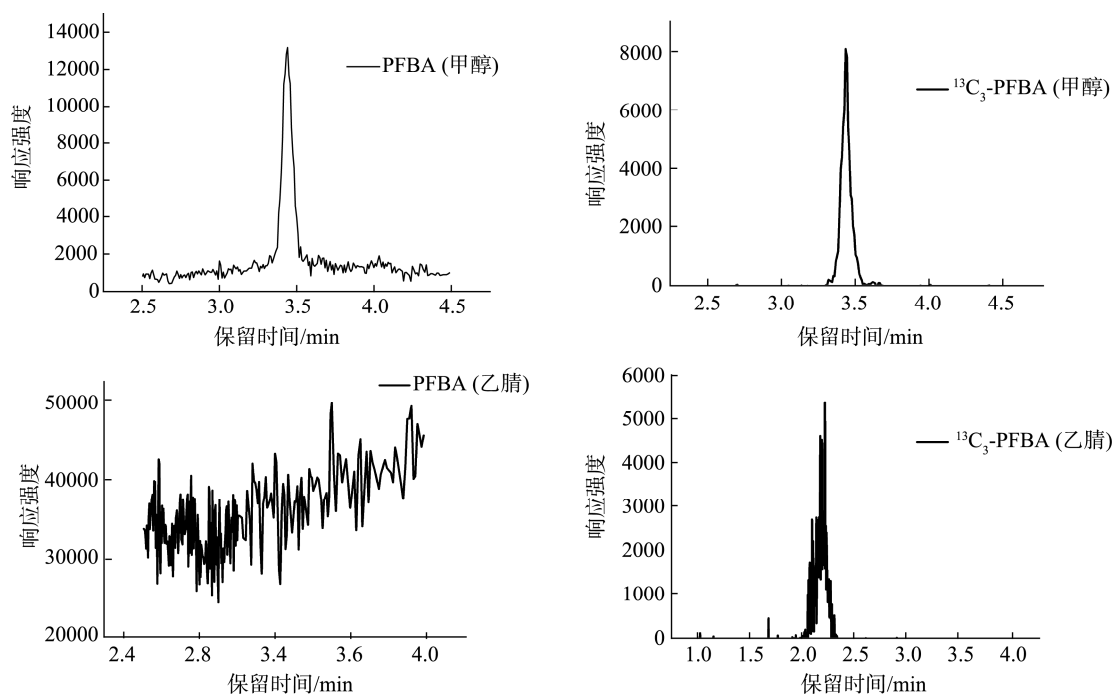


图 2 甲醇-水流动相体系和乙腈-水流动相体系对 PFBA 及其内标的洗脱能力对比
Fig.2 Comparison of elution capacity of methanol-water mobile phase system and acetonitrile-water mobile phase system for PFBA and its internal standards

2.3 前处理方法的优化

2.3.1 提取方式的选择

PFASs 的提取方式有索氏萃取、加压液相萃取、液-液萃取、分散液-液微萃取和离子对萃取等^[5]。由于 PFASs 结构的多样性,不同的提取方式对于样品基质、PFASs 类型等有较强的选择性。本研究选择中等极性沉淀蛋白效果好的乙腈溶液进行萃取,具有操作方便,稳定性好等特点,可简化和标准化前处理步骤,提高 PFASs 分析效率。本研究采用 2.0 mL 水充分分散固体样品基质后加入 8 mL 乙腈提取,有效避免直接加入有机溶剂时脂肪含量高的样品基质结团而影响提取效率的情况。

2.3.2 净化方式的优化

PFASs 可以在常见的基本实验室组件、移液头、试剂、溶剂和仪器组件中找到,PFBA 是一个主要的干扰^[21]。PFASs 的净化常用混合型弱阴离子交换型、混合型强阴离子交换型、亲水亲脂平衡吸附型等固相萃取柱。这些固相萃取柱多需要活化、上样、清洗、洗脱等复杂的操作过程,并存在部分目标化合物回收率低的情况。本研究比较了 3 款滤过式的净化柱 PRiME HLB、HLB-P/HMR-Lipid 和 Captiva EMR-Lipid,发现 HLB-P/HMR-Lipid 高效增强除脂双层专用柱不但净化效果优异,且在低碳链全氟化合物如 PFBA 和 PFPeA 中的本底含量最低,干扰最小。经检测,Captiva EMR-Lipid 和 PRiME HLB 中 PFBA 含量分别为试剂空白值的 37 倍和 23 倍,见图 3。本研究首次选择使用 HLB-P/HMR-Lipid 高效增强除脂双层专用柱作为前处理净化柱,23 种 PFASs 回收率范围 70.3%~119.0%。该固相萃取柱无需活化、洗脱等操作,简化了样品前处理过程,可实现重力自流,快速有效。

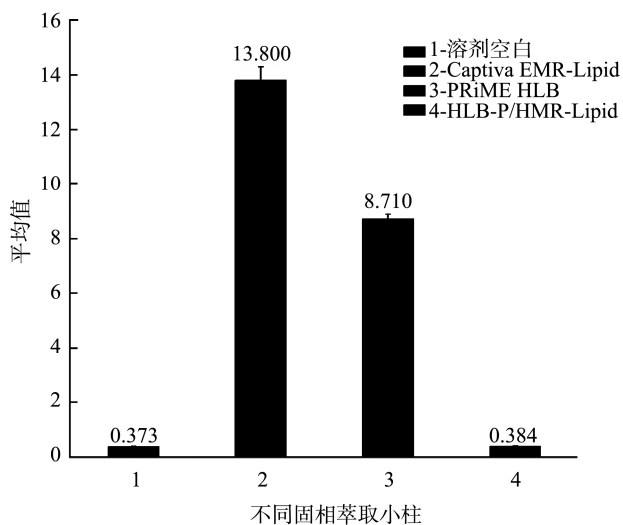


图3 不同前处理固相萃取柱PFBA残留对比

Fig.3 Comparison of PFBA residues in different pretreatment solid phase extraction columns

2.3.3 复溶溶剂的选择

为保证长碳链的 PFASs 溶解性,比较 MeOH 和 MeOH:W (4:6, V:V)两种复溶溶剂的在鱼肉基质加标量 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的水平下部分代表性全氟化合物的回收率情况,结果显示 MeOH:W (4:6, V:V)作为复溶溶剂,PFODA 和 PFHxDA 的回收率都小于 50%,见图 4,故选择甲醇为复溶溶剂。

进样时因与初始流动相溶剂不一致,容易产生溶剂效应,表现为峰展宽,峰型不对称,定量不准确。本研究采用初始流动相为 80%的 2.0 mmol/L 甲酸铵水溶液-20%甲醇流动相体系,使用 2.0 μL 的进样体积能显著降低溶剂效应,同时满足灵敏度需求;另外可使用溶剂效应消除器能将进样量提高至 10.0 μL ,进一步提高检测方法的灵敏度。进样过程中洗针液的极性也会造成长碳链的 PFASs 如 PFODA 和 PFHxDA 残留,可能污染样品,定性和定量不准确。考虑到 PFODA 和 PFHxDA 极性特点将弱清洗针溶液换成高有机相比例,从而减少残留。

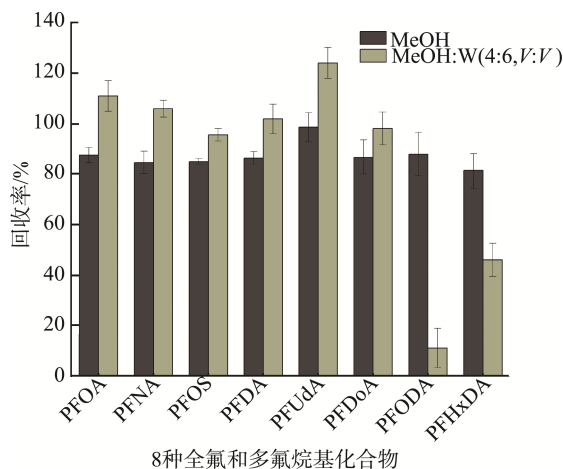


图4 MeOH和MeOH/W两种复溶溶剂部分PFASs的回收率对比
Fig.4 Comparison of the recoveries of partial PFASs in two resolubilized solvents, MeOH and MeOH/W

2.4 线性范围及检出限

按照各目标组分的质谱响应特性,配制混合标准溶液系列,在优化后的色谱和串联质谱条件下进行测定,以各待测物的色谱峰面积对其在溶液中的含量进行线性拟合,以信噪比为 3 ($S/N=3$)计算检出限(limit of detection, LOD),信噪比为 10 ($S/N=10$)计算定量限(limit of quantitation, LOQ)。结果表明,23 种 PFASs 标准曲线的线性范围均为 0.20~50.00 $\mu\text{g}/\text{L}$,具有良好线性($r^2>0.995$),PFBA 和 PFPeA 的 LODs 为 0.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、LOQs 为 0.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 剩余 21 种 PFASs 的 LODs 为 0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、LOQs 为 0.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$,满足食品中 PFASs 的定量检测要求。23 种 PFASs 的标准曲线、相关系数、LODs 和 LOQs 见表 2。

表 2 23 种 PFASs 的标准曲线、相关系数、LODs 和 LOQs
Table 2 Standard curves, correlation coefficients, LODs and LOQs of 23 kinds of PFASs

编号	化合物	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	线性方程	相关系数(r^2)	LODs/($\mu\text{g/kg}$)	LOQs/($\mu\text{g/kg}$)
1	PFBA	0.2~50.0	$Y=1.51138 \times 10^{-1}X$	0.995	0.06	0.18
2	PFPeA	0.2~50.0	$Y=1.71257 \times 10^{-1}X$	0.999	0.06	0.18
3	PFHxA	0.2~50.0	$Y=1.71257 \times 10^{-1}X$	0.999	0.03	0.09
4	PFHpA	0.2~50.0	$Y=2.69281 \times 10^{-1}X+3.104 \times 10^{-3}$	0.998	0.03	0.09
5	PFOA	0.2~50.0	$Y=1.94797 \times 10^{-1}X+1.2460 \times 10^{-2}$	0.999	0.03	0.09
6	PFNA	0.2~50.0	$Y=1.94797 \times 10^{-1}X+1.2460 \times 10^{-2}$	0.995	0.03	0.09
7	PFDA	0.2~50.0	$Y=2.30514 \times 10^{-1}X+2.799 \times 10^{-3}$	0.999	0.03	0.09
8	PFuDA	0.2~50.0	$Y=1.80455 \times 10^{-1}X+9.08 \times 10^{-4}$	0.998	0.03	0.09
9	PFDoA	0.2~50.0	$Y=1.80054 \times 10^{-1}X+6.002 \times 10^{-3}$	0.998	0.03	0.09
10	PFTTrDA	0.2~50.0	$Y=1.66319 \times 10^{-1}X+3.268 \times 10^{-3}$	0.999	0.03	0.09
11	PFTeDA	0.2~50.0	$Y=1.66319 \times 10^{-1}X+3.268 \times 10^{-3}$	0.998	0.03	0.09
12	PFHxDA	0.2~50.0	$Y=1.70122 \times 10^{-1}X+6.913 \times 10^{-3}$	0.999	0.03	0.09
13	PFODA	0.2~50.0	$Y=6.8935 \times 10^{-2}X+4.637 \times 10^{-3}$	0.999	0.03	0.09
14	PFBS	0.2~50.0	$Y=3.7836X$	0.999	0.03	0.09
15	PFHxS	0.2~50.0	$Y=6.8935 \times 10^{-2}X+4.637 \times 10^{-3}$	0.999	0.03	0.09
16	PFOS	0.2~50.0	$Y=2.48873 \times 10^{-1}X+3.489 \times 10^{-3}$	0.995	0.03	0.09
17	PFDS	0.2~50.0	$Y=1.40464 \times 10^{-1}X+7.849 \times 10^{-3}$	0.999	0.03	0.09
18	F-53B(6/2)	0.2~50.0	$Y=1.98794 \times 10^{-1}X+2.2031 \times 10^{-2}$	0.995	0.03	0.09
19	F-53B(8/2)	0.2~50.0	$Y=7.9656 \times 10^{-2}X+6.184 \times 10^{-3}$	0.997	0.03	0.09
20	PFNS	0.2~50.0	$Y=7.7446 \times 10^{-2}X+6.657 \times 10^{-3}$	0.996	0.03	0.09
21	DONA	0.2~50.0	$Y=2.1765 \times 10^{-2}X+1.951 \times 10^{-3}$	0.998	0.03	0.09
22	PFPeS	0.2~50.0	$Y=1.30911 \times 10^{-1}X+2.951 \times 10^{-3}$	0.998	0.03	0.09
23	PFHpS	0.2~50.0	$Y=1.02685 \times 10^{-1}X+5.239 \times 10^{-3}$	0.997	0.03	0.09

2.5 方法的准确度与精密度

分别在猪肉、鱼肉和液态乳类基质样品中添加 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 浓度水平的混合标准溶液做加标回收实验, 每个浓度水平平行测定 6 次。结果显示平均回收率为 70.3%~120.0%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.56%~9.87%, 本方法测量结果的 RSDs 均小于 10%, 满足方法精密度要求; 优化后的方法加标回收率满足前处理过程误差和损耗较小的要求, 表明该方法准确度

良好, 结果详见表 3。同时本方法使用含有 PFOA、PFNA、PFOS、PFDA、PFuDA、PFDoA 6 种全氟及多氟烷基化合物的国家二级标准参考物质鱼粉作为质控样评价方法的精密度和准确度, 每个样品重复测定 6 次。鱼粉平行测定 6 次后 6 种目标全氟及多氟烷基化合物的均值均在参考值范围内, RSDs 为 3.80%~8.18%, 结果均为满意, 详见表 4。说明本方法的准确度与精密度良好, 能够满足食品中 PFASs 测定要求。

表 3 23 种 PFASs 的加标回收率($n=6$)
Table 3 Recoveries of 23 kinds of PFASs ($n=6$)

目标物	添加浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	肉		鱼		液态乳	
		平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
PFBA	2.0	84.4	9.65	119.0	7.63	105.0	8.65
	10.0	99.6	7.34	105.0	8.67	84.6	9.07
PFPeA	2.0	107.0	8.77	103.0	7.44	88.3	8.74
	10.0	84.0	7.96	98.7	7.01	89.5	7.45
PFHxA	2.0	85.2	8.02	95.6	4.55	97.6	3.20
	10.0	80.1	7.98	104.0	6.34	113.0	5.73
PFHpA	2.0	88.1	5.89	103.0	4.54	89.0	2.43
	10.0	85.7	6.88	88.7	6.78	87.1	5.61

表 3(续)

目标物	添加浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	肉		鱼		液态乳	
		平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
PFOA	2.0	105.0	3.78	107.0	3.65	98.2	3.84
	10.0	88.9	6.09	96.2	7.85	104.0	4.55
PFNA	2.0	97.4	7.34	107.0	6.56	75.0	8.35
	10.0	82.3	6.71	112.0	3.86	85.2	7.44
PFDA	2.0	105.0	1.56	114.0	6.12	95.3	6.52
	10.0	98.5	5.62	104.0	5.78	102.0	6.23
PFUdA	2.0	112.0	4.45	102.0	6.34	112.0	7.35
	10.0	109.0	7.83	113.0	4.02	105.0	3.78
PFDoA	2.0	99.6	5.98	112.0	3.56	108.0	7.61
	10.0	86.7	7.98	98.7	4.76	89.1	5.34
PFTTrDA	2.0	104.0	8.50	114.0	9.02	113.0	8.79
	10.0	104.0	4.64	118.0	9.87	98.1	6.35
PFTeDA	2.0	110.0	6.38	112.0	4.21	115.0	7.50
	10.0	108.0	5.94	117.0	6.56	120.0	9.43
PFHxDA	2.0	108.0	4.12	70.8	5.68	77.6	6.88
	10.0	105.0	7.42	75.9	5.89	106.0	3.69
PFODA	2.0	80.4	4.43	71.3	8.68	78.8	5.64
	10.0	85.4	5.12	80.4	7.41	81.6	6.33
PFBS	2.0	88.3	3.98	112.0	4.15	86.4	6.00
	10.0	70.3	8.76	105.0	6.32	82.2	2.43
PFHxS	2.0	84.5	4.32	89.6	7.65	90.2	8.78
	10.0	86.6	4.87	96.7	5.65	86.3	7.53
PFOS	2.0	89.8	7.54	105.0	6.76	97.3	8.34
	10.0	82.7	2.43	113.0	7.98	101.0	3.56
PFDS	2.0	81.7	5.65	78.7	7.66	86.4	4.34
	10.0	80.1	7.87	75.8	3.56	88.5	7.55
F-53B(6/2)	2.0	108.0	6.12	81.4	5.73	95.7	3.76
	10.0	110.0	4.86	88.3	2.12	79.6	7.97
F-53B(8/2)	2.0	86.4	2.76	116.0	3.67	104.0	5.45
	10.0	77.6	6.78	107.0	5.45	88.7	3.78
PFNS	2.0	75.3	4.35	77.6	3.56	83.9	6.87
	10.0	77.2	4.66	76.7	7.78	89.3	3.25
DONA	2.0	93.6	5.87	109.0	3.54	98.3	4.78
	10.0	84.5	6.45	105.0	8.44	102.0	3.76
PFPeS	2.0	87.8	3.42	100.0	6.32	87.6	5.23
	10.0	70.6	5.32	112.0	3.78	85.5	8.76
PFHpS	2.0	73.4	4.56	77.3	6.54	78.3	3.23
	10.0	74.2	6.87	76.2	5.46	94.6	3.98

表 4 质控样鱼粉的测定结果($n=6$)Table 4 Determination results of the quality control sample fish meal ($n=6$)

化合物	平均值	RSDs/%	参考值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
PFOA	4.44	8.18	4.62
PFNA	5.67	5.95	6.00
PFOS	3.88	6.71	4.11
PFDA	5.73	6.92	6.04
PFUdA	5.30	3.80	5.45
PFDoA	5.49	6.30	5.61

2.6 实际样品检测

按照本研究方法对 10 份市售猪肉样品进行检测。结果显示: 检出的 PFASs 种类有 PFOA、PFOS、PFTTrDA 共 3 种, 检出值范围 0.042~0.210 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

按照本研究方法对 10 份市售鱼类样品进行检测。结果显示: 检出的 PFASs 种类有 PFBA、PFPeA、PFOA、PFOS、PFNA、PFDA、PFUdA、6/2F-53B、8/2F-53B 共 9 种, 检出值范围 0.034~0.610 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

按照本研究方法对 10 份市售液态乳样品进行检测, PFASs 均未检出。

3 结 论

本研究通过改进后的前处理技术及色谱-质谱技术, 建立了一种高效增强除脂双层柱结合超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中 23 种 PFASs 的快速、准确、灵敏的分析方法。方法成功应用于实际食品样品中 PFASs 的多残留分析, 在 12 min 内即可完成目标物的检测分析, 检出水平处于 0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级别。该方法具有前处理简单分析速度快、消耗有机溶剂少较环保、灵敏高和准确性高等优点, 为食品中 PFASs 的快速定量分析提供了新的解决方案。

参考文献

- [1] 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 polyfluoroalkyl substances in fish by QuEChERS-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(8): 740-748.
- [2] ROSATO I, BONATO T, FLETCHER T, *et al.* Estimation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) half-lives in human studies: A systematic review and meta-analysis [J]. Environmental Research, 2024, 242(2024): 117743.
- [3] AHMADI TF, LOWDON JW, BAKHSHI SS, *et al.* An Overview on recent advances in biomimetic sensors for the detection of perfluoroalkyl substances [J]. Sensors, 2024, 24: 130.
- [4] 庄意如, 吴婧, 董冰琦, 等. 大气中部分全氟和多氟烷基化合物的污染特征、大气来源区域及健康影响[J]. 环境化学, 2024, 43(X): 1111-1120.
ZHUANG RY, WU J, DONG BQ, *et al.* Pollution characteristics, atmospheric source regions, and health risk of partial perfluorinated and polyfluoroalkyl substances in the atmosphere [J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(X): 1111-1120.
- [5] 凌青青, 钟卉菲, 徐铮. 全氟/多氟烷基化合物的检测技术及相关前处理方法[J]. 浙江化工, 2024, 55(4): 47-54.
LING QQ, ZHONG HF, XU Z. Detection technology and related pretreatment method of perfluorinated and polyfluoroalkyl substances [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2024, 55(4): 47-54.
- [6] CHU S, LETCHER RJ. A targeted and non-targeted discovery screening approach for poly- and per-fluoroalkyl substances in model environmental biota samples [J]. Journal of Chromatography A, 2024, 1715: 464584.
- [7] MARQUÍNEZ-MARQUÍNEZ AN, LOOR-MOLINA NS, QUIROZ-FERNÁNDEZ LS, *et al.* Recent advances in the remediation of perfluoroalkylated and polyfluoroalkylated contaminated sites [J]. Environmental Research, 2023, 219(2023): 115152.
- [8] PAUL GJ, SULLIVAN JA, THAMPI KR. Challenges facing sustainable visible light induced degradation of poly- and perfluoroalkyls (PFA) in water: A critical review [J]. ACS Engineering Science, 2022, 2: 134-150.
- [9] 李静, 李颖, 荆珂, 等. 分子印迹传感器检测全氟和多氟烷基化合物研究进展[J]. 环境工程, 2024, 43(4): 88-97.

- LI J, LI Y, JING K, *et al.* Research progress of molecular imprinting sensor for detection of perfluorinated and polyfluoroalkyl substances [J]. Environmental Engineering, 2024, 43(4): 88-97.
- [10] 原盛广, 郎爽, 王颖, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定污水中 16 种全氟和多氟烷基化合物[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(3): 239-251.
YUAN SG, LANG S, WANG Y, *et al.* Determination of 16 perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in substances in wastewater by solid phase extraction-ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(3): 239-251.
- [11] MIKOŁAJCZYK S, WARENIK-BANY M, PAJUREK M. Occurrence of perfluoroalkyl substances in cow's, goat's and sheep's milk-dietary intake and risk assessment [J]. Journal of Veterinary Research, 2023, 67(4): 593-602.
- [12] ANDERSEN HR, GRANDJEAN P, MAIN KM, *et al.* Higher serum concentrations of PFAS among pesticide exposed female greenhouse workers [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2024, 255: 114292.
- [13] CARA B, LIES T, THIMO G, *et al.* Bioaccumulation and trophic transfer of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in marine biota from the Belgian North Sea: Distribution and human health risk implications [J]. Environmental Pollution, 2022, 311: 119907.
- [14] 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.
- [15] 张恣意, 龚艳, 曹文成, 等. 我国主要食品中全氟烷基化合物的污染现状及膳食暴露评估研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(8): 410-416.
ZHANG ZY, GONG Y, CAO WC, *et al.* Research progress of concentration and exposure assessment of perfluorinated alkyl substances in main food in China [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(8): 410-416.
- [16] 张恣意, 曹文成, 周妍, 等. 湖北某典型地区动物源食品中全氟及多氟烷基化合物的污染现状和膳食暴露评估[J]. 食品工业科技, 2021, 42(20): 214-222.
ZHANG ZY, CAO WC, ZHOU Y, *et al.* Pollution status and dietary exposure assessments of per- and polyfluoroalkyl substances in animal food from a typical area in Hubei Province [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(20): 214-222.
- [17] EZE CG, OKEKE ES, NWANKWO CE, *et al.* Emerging contaminants in food matrices: An overview of the occurrence, pathways, impacts and detection techniques of per- and polyfluoroalkyl substances [J]. Toxicology Reports, 2024, 12: 436-447.
- [18] 罗佳璐, 邵兵, 刘嘉颖. 全氟/多氟烷基化合物的毒理学研究进展及新型替代物健康危害[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(18): 5983-5991.
LUO JL, SHAO B, LIU JY. Toxicological research progress of per- and polyfluoroalkyl substances and health hazards of novel alternatives [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(18): 5983-5991.
- [19] CSERBIK D, REDONDO-HASSELERHARM PE, FARRÉ MJ, *et al.* Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances and other

- emerging contaminants in drinking water [J]. *Npj Clean Water*, 2023, 6: 16.
- [20] LONG M, SONNE C, DIETZ R, *et al.* Diet, lifestyle and contaminants in three east Greenland Inuit municipalities [J]. *Chemosphere*, 2023, 344: 140368.
- [21] GEIGER MJ, MORRISON JM, CARMACK DJ, *et al.* A high-throughput small volume matrix based calibration using isotope dilution liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis for 42 per and polyfluoroalkyl substances in groundwater [J]. *Journal of Chromatography A*, 2024, 1716: 464633.
- [22] TOLAYMAT T, ROBEY N, KRAUSE M, *et al.* A critical review of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) landfill disposal in the United States [J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 905: 167185.
- [23] STÜBNER C, NIELSEN C, JAKOBSSON K, *et al.* Early-life exposure to perfluoroalkyl substances (PFAS) and child language and communication development: A systematic review [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2023, 20(24): 7170.
- [24] 陈玲, 杨帆, 黄倩, 等. 食品接触制品中全氟和多氟化合物在我国的法规差异分析[J]. *现代食品*, 2024, 30(7): 118–121, 125.
CHEN L, YANG F, HUANG Q, *et al.* Analysis of regulatory differences between countries for perfluorinated and polyfluoroalkyl substances in food contact products [J]. *Modern Food*, 2024, 30(7): 118–121, 125.
- [25] 杨晨, 李鹏飞, 王媛, 等. 宠物毛发中全氟/多氟化合物的固相萃取/高效液相色谱-串联质谱分析方法研究[J]. *分析测试学报*, 2024, 43(8): 1227–1234.
YANG C, LI PF, WANG Y, *et al.* Study on analysis method of per- and polyfluoroalkyl substances in pet fur by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with solid phase extraction [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2024, 43(8): 1227–1234.
- [26] ROBERTS J, MCNAUGHTAN M, DE-LAS-HERAS PH. Unwanted ingredients-highly specific and sensitive method for the extraction and quantification of PFAS in everyday foods [J]. *Food Analytical Methods*, 2023, 16(5): 857–866.
- [27] KURWADKAR S, DANE J, KANEL SR, *et al.* Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 809: 151003.
- [28] WU J, WANG F, WANG Z, *et al.* Global performance and trends of research on per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) between 2001 and 2018 using bibliometric analysis [J]. *Chemosphere*, 2022, 295: 133853.
- [29] 符文卓, 朱泽婷, 屠嘉欣, 等. 我国食品全氟化合物的污染及人群膳食暴露 风险评估研究进展[J]. *环境与职业医学*, 2025, 42(1): 1–8.
FU WZ, ZHU ZT, TU JX, *et al.* Per and polyfluoroalkyl substances in China: Food contamination and human dietary exposure risk assessment [J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2025, 42(1): 1–8.
- [30] 姬元朴, 王晓蕾, 王芮, 等. 全氟/多氟烷基化合物淡水生物水质基准研究现状与展望[J]. *环境科学研究*, 2024, 37(7): 1592–1603.
JI YP, WANG XL, WANG R, *et al.* Research status and prospects of water quality criteria for the protection of freshwater organisms for per- and polyfluoroalkyl substances [J]. *Research of Environmental Science*, 2024, 37(7): 1592–1603.
- [31] ZELL-BARAN LM, DABELEA D, NORRIS JM, *et al.* Prenatal exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (2009–2014) and vaccine antibody titers of measles, mumps, rubella, and varicella in children four to eight years old from the healthy start cohort [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2023, 131(12): 127018.
- [32] 梁梓薇, 冯超, 尤嘉雯, 等. 婴幼儿辅食中 55 种传统和新型全氟和多氟烷基化合物的广谱检测方法: 基于液相色谱-高分辨质谱[J]. *环境与职业医学*, 2025, 42(2): 1–8.
LIANG ZW, FENG C, YOU JW, *et al.* A comprehensive method for determination of 55 traditional and emerging per- and polyfluoroalkyl substances in infant foods using liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2025, 42(2): 1–8.
- [33] 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): 218–223.
ZHANG JJ, LI LH, BAI 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): 218–223.
- [34] 吴坤, 吴玉田, 赵君, 等. 滤过型固相萃取柱净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中 15 种全氟化合物的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2024, 60(1): 60–66.
WU K, WU YT, ZHAO J, *et al.* Filtration solid phase extraction column for determination of 15 per- and polyfluoroalkyl substances in egg using liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Physical and Chemical Examination -Chemistry*, 2024, 60(1): 60–66.

(责任编辑: 韩晓红 安香玉)