

安全监测

UPLC – Q Orbitrap MS 法同时测定中药材
地龙中 43 个全/多氟烷基类化合物*孙晶¹, 唐丹瑞^{1,2}, 强慧敏¹, 倪倩¹, 曹玲^{1,3}, 杭太俊^{4**}(1. 江苏省食品药品监督检验研究院, 南京 210019; 2. 南京中医药大学药学院, 南京 210023;
3. 江苏省药品监督管理局审核查验中心, 南京 210019; 4. 中国药科大学药学院, 南京 211198)

摘要 目的: 建立地龙药材中 43 个痕量多残留全/多氟烷基类化合物(PFAS)的 UPLC – Q Orbitrap MS 同时测定方法。方法: 地龙药材, 加氯化钠和多种同位素内标, 经含 0.2% 甲酸乙腈超声 20 min 结合高速振荡 10 min 提取; 冷冻离心, 分取上清液, 浓缩至约 0.5 mL, 加含 0.05% 甲酸的 40% 甲醇水溶液 5 mL, 混合均匀; 经混合型弱阴离子交换固相萃取柱(6 mL, 150 mg)净化; 以甲醇和 0.5% 氨水甲醇各 3 mL 依次洗脱, 收集洗脱液, 氮气吹至近干, 分别以 0.5 mL 甲醇复溶, 冷冻离心后取上清液, 采用超高效液相色谱 – 四极杆/静电场轨道阱质谱(UPLC – Q Orbitrap MS)法对地龙药材中 43 个 PFAS 进行同时测定。色谱 – 质谱条件: 采用 ACE EXCEL 2 C₁₈(150 mm × 2.1 mm, 2 μm)色谱柱分离, 以 5 mmol · L⁻¹ 甲酸铵溶液 – 乙腈为流动相, 梯度洗脱, 流速 0.3 mL · min⁻¹, 柱温 35 °C, 进样体积 2 μL; 电喷雾负离子化四极杆/静电场轨道阱质谱法 *m/z* 100 ~ 1 000 全扫描检测, 提取目标离子内标法定量。结果: 43 个 PFAS 同时测定, 专属性强, 线性关系良好($r > 0.995$), 加样回收率在 68.3% ~ 121.4%, 重复性 RSD 为 3.5% ~ 15.0%, 检测限和定量限分别为 0.01 ~ 0.15 μg · kg⁻¹ 和 0.02 ~ 0.5 μg · kg⁻¹。20 批地龙样品中, 共检出 22 个 PFAS 痕量残留。结论: 建立的地龙药材中 43 个 PFAS 痕量残留的 UPLC – Q Orbitrap MS 同时测定法灵敏准确, 适用于地龙和基质相似中药材中 PFAS 的日常监测, 及其质量风险的评估与控制。

关键词: 地龙; 全/多氟烷基类化合物; 新污染物; 中药; 超高效液相色谱 – 四极杆/静电场轨道阱质谱; 固相萃取; 6:2 氟调磺酸; F-53 铬雾抑制剂

中图分类号: R 917 文献标识码: A 文章编号: 0254 – 1793(2024)10 – 1756 – 16
doi: 10.16155/j.0254 – 1793.2024 – 0350Simultaneous determination of 43 per – and polyfluoroalkyl substances
in Chinese medicinal material *Pheretima* by UPLC – Q Orbitrap MS*SUN Jing¹, TANG Dan – rui^{1,2}, QIANG Hui – min¹,
NI Qian¹, CAO Ling^{1,3}, HANG Tai – jun^{4**}(1. Jiangsu Provincial Institute of Food and Drug Control, Nanjing 210019, China; 2. School of Pharmacy, Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210023, China; 3. Jiangsu Provincial Drug Administration Audit and Inspection Center, Nanjing 210019, China;
4. School of Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China)**Abstract Objective:** To establish an UPLC – Q Orbitrap MS determination method for multiple residues of

* 江苏省药品监督管理局科研项目(编号 202205)

** 通信作者 Tel: (025) 83271090; E – mail: hangj@cpu.edu.cn

第一作者 Tel: (025) 86251536; E – mail: zgydsj@163.com

exogenous new pollutants, per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), in *Pheretima* medicinal materials.

Methods: The samples were extracted with acetonitrile (containing 0.2% formic acid) after adding sodium chloride and 27 isotopes labeled internal standard solutions. Ultrasound treatment was performed for 20 min, followed by high-speed oscillation for 10 min. The extraction solution was subjected to freeze centrifugation, and the supernatant was concentrated to about 0.5 mL. Then, 5 mL of 40% methanol (containing 0.05% formic acid) was added and mixed well. Further purified by mixed weak anion exchange solid-phase extraction (6 mL, 150 mg), eluted sequentially with 3 mL of methanol and 3 mL of 0.5% ammonia water methanol, and the eluents were collected, respectively. After blowing the eluent nitrogen to near dryness, the residue was redissolved in methanol, and the supernatant was taken for instrumental analysis after freezing and centrifugation. The target and internal PFAS were separated on an ACE EXCEL 2 C₁₈ chromatography column (150 mm × 2.1 mm, 2 μm), using 5 mmol · L⁻¹ ammonium formate solution and acetonitrile were used as the mobile phase for gradient elution. The flow rate was set to 0.3 mL · min⁻¹, the column temperature was 35 °C, and the injection volume was 2 μL. The PFAS were detected by UPLC-Q Orbitrap MS in negative electrospray ionization mode with full scanning monitoring with the scanning range of *m/z* 100 - 1 000. Quantification of 43 PFAS using internal standards was performed based on their peak areas in extraction chromatogram. **Results:** The method had good specificity, with a good linear relationship between the 43 tested indicator components and correlation coefficients greater than 0.995. The recovery rate of all indicators for sample addition was 68.3% - 121.4%, the repeatability was 3.5% - 15.0%. The detection limits and quantification limits were 0.01 - 0.15 μg · kg⁻¹ and 0.02 - 0.5 μg · kg⁻¹, respectively. A total of 22 kinds of PFAS were detected in 20 batches of *Pheretima* samples. **Conclusion:** The UPLC-Q Orbitrap MS method is sensitive and accurate for simultaneous determination of 43 trace and multiple residual PFAS in *Pheretima* medicinal materials. It is suitable for daily monitoring of PFAS in Chinese medicinal materials with similar matrices, as well as assessment and control of quality risks.

Keywords: *Pheretima*; per- and polyfluoroalkyl substances; emerging pollutants; traditional Chinese medicine; UPLC-Q Orbitrap MS; solid phase extraction; 6:2 FTS; F-53B chromium fog inhibitor

中药安全性是中医药防病治病和产业健康发展的基石,中药材中有害物质是影响其安全性的关键因素,已成为全球关注的焦点和研究的热点。外源性有害物质污染是中药材中有害物质来源的重要途径,主要包括农药、重金属、真菌毒素、微生物、二氧化硫、生长调节剂等传统污染物,以及新近发现或被关注的,对生态环境或人体健康产生严重危害的新污染物^[1]。对于传统污染物,长期以来,我国中药学者已进行广泛深入的研究,而许多已知会对人体产生严重危害的新污染物,如持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)、环境内分泌干扰物等,目前少有研究,其导致中药材质量安全问题亟待引起高度重视^[2]。建立中药材中外源性新污染物痕量多残留同时定性定量测定方法,是开展中药材中外源性有害新污染物残留的监测、控制和风险评估,提升中药质量水平,解决中药安全性问题的有效手

段和重要途径^[3]。

全/多氟烷基类化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)是一类主要来源于人工合成的有机化合物,其碳链上的氢原子全部(per-)或部分(poly-)被氟原子取代^[4],从而形成含有全氟烷基部分C_nF_{2n+1}-的结构,其中氟化碳链连接有官能团,常见官能团为羧酸根或磺酸根。PFAS因结构中含有的强大的碳-氟键,赋予其抗油、抗水、耐高温和耐化学腐蚀的独特属性,被广泛用于消防泡沫、防污产品、个人护理品、家具厨具的涂层,以及食品包装等各领域产品。在所有同源物中,全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)已广泛存在于环境中,包括水、土壤、鱼类、哺乳动物和人体。1958年—2015年,PFOS及其前体的直接或间接排放量估计在1 228~4 930吨和1 228~8 740吨^[5]。

然而,PFAS的环境持久性、生物累积性和生物

毒性也引起了人们的担忧^[6], 因为即使极低剂量的暴露也可能引发甲状腺疾病、生育能力下降、肥胖、哮喘、激素抑制甚至癌症等健康问题^[7]。随着人们对 PFAS 的毒性及环境持久性的认识的深入, 全球范围内已出台多项环境管理法规和措施。PFOA、PFOS 和全氟己烷磺酸 (PFHxS) 作为传统 PFAS 的典型代表, 相继被纳入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 逐步被淘汰或限制生产和使用。我国生态环境部 2023 年将 PFOA、PFOS 和 PFHxS 列入《重点管控新污染物清单 (2023 年版)》^[8], 要求生态环境等部门依法加强对新污染物的管控和治理; 2023 年 4 月 1 日实施的生活饮用水卫生标准 (GB 5749 - 2022) 新增 PFOA 和 PFOS 的限度指标。然而, PFAS 制造商正不断研制新型替代品, 如 9 - 氯 - 3 - 氧杂全氟壬烷磺酸钾/6:2 氯化多氟烷基醚磺酸 (9Cl - PF3ONS/6:2 Cl - PFESA, 商品名 F - 53B)、8:2 全氟辛基磺酸 (8:2 FTS)、对 - 全氟壬氧基苯磺酸钠 (OBS)、全氟丁烷磺酰胺 (FBSA)、全氟辛烷磺酰胺 (FOSA) 等^[9], 以满足市场需求。

中药源于自然界, 在其生长/种植/养殖、加工、炮制、包装/运输/贮存以及服用等过程中, 难免受到 PFAS 污染。目前, 尚缺乏中药材中 PFAS 残留情况和潜在风险评估的系统研究, 建立相关分析方法势在必行。目前, PFAS 的检测前处理技术主要包括液 - 液萃取法、固相萃取法、固相微萃取法以及快速、简单、经济、高效、可靠、安全萃取法 (QuEChERS) 等^[10-12]; 常见检测方法包括气相色谱、液相色谱、离子色谱、色谱质谱联用等^[10,13-16]。地龙 (*Pheretima*) 作为一种典型的动物类中药材, 已证实存在持久性有机污染物的污染^[17]。本研究针对中药材种类多样且基质复杂, PFAS 属于痕量多残留等难点问题, 探索建立中药材地龙这一典型的动物类中药材中 43 个 PFAS 的样品前处理和同时定性定量仪器分析方法, 旨在为 PFAS 在中药中残留研究和风险评估提供重要技术支持手段。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Vanquish - Orbitrap Exploris 120 液相色谱 - 静电场轨道阱高分辨质谱联用仪 (Thermo Fisher Scientific 公司); MultiDrive control BT Package 多功能破碎机 (IKA 公司); 2010 Geno/Grinder 高通量组织研磨仪 (SPEX Sample Prep 公司); CentriVap 离心浓缩仪 (LABCONCO 公司); UA22MFD 超声清洗仪

(WIGGENS 公司); ST16R 台式低温高速离心机 (Thermo Fisher Scientific 公司); Milli - Q IQ 7000 超纯水系统 (Millipore 公司)。

1.2 试剂

Oasis WAX 固相萃取小柱 (6 mL, 150 mg) 购自 Waters 公司; 氯化钠 (99.9%)、硫酸镁 (98.5% ~ 101.5%) 购自 Agilent 公司, 乙酸铵 (优级纯)、甲酸铵 (色谱纯)、无水硫酸钠 (农残级)、冰醋酸 (色谱纯)、氨水 (色谱纯) 均购自上海阿拉丁生化科技有限公司; 甲醇 (色谱纯) 购自 Honeywell 公司; 乙腈 (色谱纯) 购自 Fisher 公司; 异丙醇 (色谱纯) 购自 Supelco 公司; 甲酸 (色谱纯) 购自 ACS 公司; 超纯水由 Millipore 系统制备。

1.3 试剂

30 种 PFAS 混合对照品: 含全氟丁酸 (PFBA)、全氟戊酸 (PFPeA)、全氟己酸 (PFHxA)、全氟庚酸 (PFHpA)、PFOA、全氟壬酸 (PFNA)、全氟癸酸 (PFDA)、全氟十一烷酸 (PFUDA)、全氟十二烷酸 (PFDoA)、全氟十三烷酸 (PFTrDA)、全氟十四烷酸 (PFTeDA)、全氟丁基磺酰胺 (FBSA)、全氟己基磺酰胺 (FHxSA)、全氟辛基磺酰胺 (FOSA)、2,3,3,3 - 四氟 - 2 - (全氟丙氧基) 丙酸 (HFPO - DA)、N - 甲基全氟 - 1 - 辛烷磺酰氨基乙酸 (N - MeFOSAA)、N - 乙基全氟 - 1 - 辛烷磺酰氨基乙酸 (N - EtFOSAA)、全氟丁基磺酸 (PFBS)、全氟戊基磺酸 (PFPeS)、全氟己基磺酸 (PFHxS)、全氟庚基磺酸 (PFHpS)、PFOS、全氟壬基磺酸 (PFNS)、全氟癸基磺酸 (PFDS)、4:2 氟调磺酸 (4:2 FTS)、6:2 氟调磺酸 (6:2 FTS)、8:2 氟调磺酸 (8:2 FTS)、十二氟 - 3H - 4,8 二氧杂环戊酸钠 (NaDONA)、9Cl - PF3ONS、11 - 氯 - 二十氟 - 3 - 氧代十一烷 - 1 - 磺酸钾/8:2 Cl - 聚氟醚磺酸 (11Cl - PF3OUDS/8:2 Cl - PFESA), 购自 Wellington Laboratories 公司。

全氟 - 1 - 十二烷基磺酸钠 (L - PFDoS)、10:2 氟调磺酸 (10:2 FTS)、2 - (N - 甲基全氟 - 1 - 辛烷磺酰胺基) 乙醇 (N - MeFOSE)、2 - (N - 乙基全氟 - 1 - 辛烷磺酸) 乙醇 (N - EtFOSE)、2H - 全氟 - 2 - 辛烯酸 (6:2) (FHUEA)、2H - 全氟 - 2 - 癸烯酸 (8:2) (FOUEA)、2H - 全氟 - 2 - 十二碳烯酸 (10:2) (FDUEA)、N - 乙基全氟 - 1 - 辛烷磺酰胺 (N - EtFO-SA) 均购自 Wellington Laboratories 公司。全氟壬烯氧基苯磺酸钠 (OBS) 购自 CATO 公司, 7:3 氟调聚羧酸

(7:3 FTCA)、全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸(PFEESA)均购自 Accstandard 公司。

24种同位素标记的PFAS混合对照品:包含全氟- n -($^{13}\text{C}_4$)正丁酸(MPFBA)、全氟- N -($^{13}\text{C}_5$)戊酸(M5PFPeA)、全氟- N -(1,2,3,4,6- $^{13}\text{C}_5$)己酸(M5PFHxA)、全氟- N -(1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$)庚酸(M4PFHpA)、全氟- N -($^{13}\text{C}_8$)辛酸(M8PFOA)、全氟- N -($^{13}\text{C}_9$)壬酸(M9PFNA)、全氟- N -(1,2,3,4,5,6,7- $^{13}\text{C}_7$)十一酸(M7PFUdA)、全氟- N -(1,2- $^{13}\text{C}_2$)十二酸(MPFDaA)、全氟- N -(1,2- $^{13}\text{C}_2$)十四酸(M2PFTeDA)、全氟-1-($^{13}\text{C}_8$)辛烷磺酰胺(M8FOSA)、 N -甲基- d_3 -全氟-1-辛烷磺酰胺(d_3 - N -MeFOSA)、 N -乙基- d_5 -全氟-1-辛烷磺酰胺(d_5 - N -EtFOSA)、 N -甲基- d_3 -全氟-1-辛烷磺酰氨基乙酸(d_3 - N -MeFOSAA)、 N -乙基- d_5 -全氟-1-辛烷磺酰氨基乙酸(d_5 - N -EtFOSAA)、2-(N -甲基- d_3 -全氟-1-辛基磺酰胺)乙烷- d_4 -醇(d_7 - N -MeFOSE)、2-(N -乙基- d_5 -全氟-1-辛基磺酰胺)乙醇- d_4 -醇(d_9 - N -EtFOSE)、2,3,3,3-四氟-2-(1,1,2,2,2,3,3-七氟丙氧基)($^{13}\text{C}_3$)丙酸(M3HFPO-DA)、全氟-1-(2,3,4- $^{13}\text{C}_3$)丁烷磺酸钠(M3PFBS)、全氟-1-(1,2,3- $^{13}\text{C}_3$)己磺酸钠(M3PFHxS)、全氟-1-($^{13}\text{C}_8$)辛烷磺酸钠(M8PFOS)、1H,1H,2H,2H-全氟(1,2- $^{13}\text{C}_2$)己磺酸钠(M2-4:2 FTS)、1H,1H,2H,2H-全氟(1,2- $^{13}\text{C}_2$)辛烷磺酸钠(M2-6:2 FTS)、1H,1H,2H,2H-全氟(1,2- $^{13}\text{C}_2$)癸烷磺酸钠(M2-8:2 FTS),购自 Wellington Laboratories 公司。

单标对照品 2H-全氟-(1,2- $^{13}\text{C}_2$)-2-辛烯酸(MFHUEA)、2H-全氟-(1,2- $^{13}\text{C}_2$)-2-癸烯酸(MFOUEA)、2H-全氟-(1,2- $^{13}\text{C}_2$)-2-十二碳烯酸(MFDUEA),均购自 Wellington Laboratories 公司。

20批地龙样品购自安徽亳州药材市场和江苏省中医院,经江苏省食品药品监督检验研究院胡浩彬主任药师鉴定均符合药典规定。

2 方法与结果

2.1 色谱-质谱条件

2.1.1 色谱条件 采用 ACE EXCEL 2 C₁₈(150 mm × 2.1 mm, 2 μm) 色谱柱,以 5 mmol · L⁻¹ 甲酸铵溶液(A)-乙腈(B)为流动相,梯度洗脱(0~1 min,10%B;

1~1.5 min,10%B→40%B;1.5~4.7 min,40%B→55%B;4.7~8.4 min,55%B→95%B;8.4~13.5 min,95%B;13.5~13.6 min,95%B→10%B;13.55~16 min,10%B),流速 0.3 mL · min⁻¹,柱温 35 °C,进样体积 2 μL。

2.1.2 质谱条件 加热电喷雾离子源(H-ESI),负离子模式;喷雾电压 1 500 V,毛细管温度 315 °C,雾化温度 250 °C,鞘气 7.11 L · min⁻¹,辅助气 9.36 L · min⁻¹,扫描模式为 Full MS,采集范围 m/z 100~1 000,分辨率为 60 000 FWHM,最大注入时间 Auto。数据依赖子离子扫描(Full MS/Intensity/Dynamic Exclusion/Targeted Mass/ddMS2):强度阈值 1.0×10^5 ;碰撞能量模式:Stepped;HCD 碰撞能量:40%、70%、100%;二级分辨率 15 000 FWHM,最大注入时间 Auto。目标物和内标(IS)的色谱-质谱定性定量信息见表 1。

2.2 溶液的制备

2.2.1 OBS 单标储备液 精密称取 OBS 的对照品适量,用甲醇配制成每 1 mL 含 OBS 0.2 μg 的单标溶液,即得。

2.2.2 系列混合对照品溶液 精密量取 30 种 PFAS 混合对照品、OBS 单标储备液以及 L-PFDoS、10:2 FTS、 N -MeFOSE、 N -EtFOSE、FHUEA、FOUEA、FDUEA、 N -EtFOSA、7:3 FTCA 和 PFEESA 的对照品适量,用甲醇稀释制成每 1 mL 含 PFODA 和 OBS 各 300 ng, FHUEA、FOUEA 和 FDUEA 各 500 ng,其他 PFAS 各 100 ng 的混合对照品储备液;精密量取该储备液适量,用乙腈稀释制成每 1 mL 含 PFODA 和 OBS 各 0、0.12、0.3、0.6、1.2、3、6、12、30、60 ng,含 FHUEA、FOUEA 和 FDUEA 各 0.2、0.5、1、2、5、10、20、50、100 ng,其他 PFAS 各 0、0.04、0.1、0.2、0.4、1、2、4、10、20 ng 的系列浓度混合溶液,即得。

2.2.3 混合内标溶液 精密量取 24 种同位素标记的 PFAS 混合对照品 1 000 μL 以及 MFHUEA、MFOUEA、MFDUEA 的单标对照品各 20 μL,置同一 25 mL 量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀,即得。

2.2.4 系列标准曲线溶液 精密量取系列混合对照品溶液各 250 μL,再分别精密加入混合内标溶液 20 μL、甲醇 230 μL,混匀,即得。

2.2.5 低、中 1、中 2、高 4 种回收率加标溶液的制备 精密量取混合对照品储备液适量,用乙腈稀释制成以 PFBA 计每 1 mL 含 1.25、5、10 和 20 ng 的低(L)、中 1(M1)、中 2(M2)、高(H)溶液,即得。

表 1 43 个 PFAS 以及 27 种内标的质谱参数

Tab. 1 Mass spectrometry parameters for 43 target PFAS and 27 internal standards

编号 (No.)	化合物简称 (compound abbreviation)	保留时间 (retention time)/min	理论值 (theoretical mass) m/z	实测值 (observed mass) m/z	相对误差 (relative error) $\times 10^{-6}$	主要碎片离子 (main fragment ion) m/z
1	PFBA	3.80	212.979 20	212.979 13	-0.328 7	168.989 3
2	PFPeA	4.13	262.976 01	262.976 01	0.000 0	61.988 4
3	PFHxA	4.55	312.972 81	312.972 78	-0.095 9	118.993 0, 61.988 4
4	PFHpA	5.05	362.969 62	362.969 67	0.137 8	168.989 7, 118.992 9
5	PFOA	5.66	412.966 43	412.966 43	0.000 0	368.976 5, 168.989 7
6	PFNA	6.35	462.963 23	462.963 23	0.000 0	168.989 6, 118.992 5
7	PFDA	7.06	512.960 04	512.960 12	0.156 0	168.989 4, 118.992 9
8	PFUdA	7.63	562.956 85	562.956 76	-0.159 9	168.989 3, 118.992 6
9	PFDoA	8.12	612.953 65	612.953 72	0.114 2	168.989 3, 118.992 7
10	PFTrDA	8.57	662.950 46	662.950 56	0.150 8	168.989 3, 118.992 7
11	PFTeDA	8.97	712.947 26	712.947 27	0.014 0	168.989 4, 118.992 7
12	PFHxDA	9.65	812.940 88	812.941 04	0.196 8	168.989 5, 303.232 9
13	PFODA	10.15	912.934 49	912.934 36	-0.142 4	168.989 4, 118.992 7
14	PFBS	4.72	298.942 99	298.943 01	0.066 9	98.955 8, 79.957 5
15	L-PFPeS	5.32	348.939 80	348.939 85	0.143 3	98.955 8, 79.957 5
16	PFHxS	6.00	398.936 60	398.936 58	-0.050 1	98.955 9, 79.957 5
17	PFHpS	6.73	448.933 41	448.933 39	-0.044 6	98.955 8, 79.957 4
18	PFOS	7.37	498.930 22	498.930 26	0.080 2	98.955 8, 79.957 4
19	L-PFNS	7.88	548.927 02	548.927 00	-0.036 4	98.955 8, 79.957 5
20	PFDS	8.33	598.923 83	598.923 83	0.000 0	98.955 8, 79.957 5
21	L-PFDoS	9.09	698.917 44	698.917 36	-0.114 5	98.955 9, 79.957 5
22	4:2 FTS	4.35	326.974 26	326.974 27	0.030 6	306.968 1, 80.965 3
23	6:2 FTS	5.36	426.967 90	426.967 89	-0.023 4	406.962 0, 80.965 3
24	8:2 FTS	6.72	526.961 52	526.961 45	-0.132 8	506.955 1, 80.965 2
25	10:2 FTS	7.87	626.955 13	626.955 16	0.047 9	606.947 9, 80.965 3
26	FBSA	5.37	297.958 98	297.958 94	-0.134 2	77.965 6
27	FHxSA	7.42	397.952 59	397.952 55	-0.100 5	77.965 6
28	FOSA	8.85	497.946 20	497.946 11	-0.180 7	77.965 7
29	N-MeFOSAA	7.20	569.967 33	569.967 39	0.105 3	418.973 0, 218.985 5, 82.960 9
30	N-EtFOSAA	7.47	583.982 98	583.982 91	-0.119 9	218.986 3, 168.959 3, 82.960 9
31	N-EtFOSA	10.27	525.977 50	525.977 60	0.190 1	218.986 1, 168.989 4
32	N-MeFOSE	10.00	601.993 55	601.993 53	-0.033 2	/
33	N-EtFOSE	10.27	616.009 22	616.009 34	0.194 8	/
34	FHUEA	4.82	356.979 04	356.979 10	0.168 1	292.983 0
35	FOUEA	6.05	456.972 65	456.972 59	-0.131 3	392.976 1
36	FDUEA	7.46	556.966 27	556.966 17	-0.179 5	492.969 8, 242.985 9
37	9Cl-PF3ONS	7.74	530.895 58	530.895 52	-0.113 0	350.945 1, 82.960 9
38	11Cl-PF3OUdS	8.62	630.889 19	630.888 98	-0.332 9	450.938 9, 98.955 8, 82.960 9
39	OBS	7.40	602.956 43	602.956 45	0.033 2	464.966 2, 171.983 6, 79.957 4
40	PFEESA	5.00	314.937 91	314.937 93	0.063 5	134.987 6
41	7:3 FTCA	6.28	440.997 73	440.997 62	-0.249 4	316.982 9, 266.986 1

表 1(续)

编号 (No.)	化合物简称 (compound abbreviation)	保留时间 (retention time)/min	理论值 (theoretical mass) m/z	实测值 (observed mass) m/z	相对误差 (relative error) $\times 10^{-6}$	主要碎片离子 (main fragment ion) m/z
42	HFPO-DA	4.72	284.977 90	284.977 91	0.035 1	168.989 4
43	NaDONA	5.25	376.968 87	376.968 81	-0.159 2	250.976 0, 84.990 8
IS-1	MPFBA	3.80	216.992 62	216.992 56	-0.276 5	171.885 2, 125.892 4
IS-2	M5PFPeA	4.20	267.992 78	267.992 77	-0.037 3	222.998 5
IS-3	M5PFHxA	4.55	317.989 58	317.989 62	0.125 8	272.995 2, 134.895 3
IS-4	M4PFHpA	5.05	366.983 04	366.982 94	-0.272 5	321.987 8
IS-5	M8PFOA	5.66	420.993 26	420.993 26	0.000 0	375.999 8, 171.999 3, 61.988 5
IS-6	M9PFNA	6.35	471.993 42	471.993 37	-0.105 9	427.000 7, 223.000 3, 172.000 1
IS-7	M6PFDA	7.06	518.980 16	518.980 19	0.057 8	473.986 1
IS-8	M7PFUdA	7.63	569.980 33	569.980 41	0.140 4	168.990 6
IS-9	MPFDoA	8.12	614.960 36	614.960 32	-0.065 0	168.991 1, 116.928 8
IS-10	M2PFTeDA	8.97	714.953 97	714.953 86	-0.153 9	669.962 8, 279.232 6
IS-11	M8FOSA	8.85	505.973 04	505.972 90	-0.276 7	77.965 7
IS-12	d_3-N -MeFOSA	10.00	514.980 68	514.980 71	0.058 3	168.989 6
IS-13	d_5-N -EtFOSA	10.30	531.008 89	531.008 97	0.150 7	168.989 4
IS-14	d_3-N -MeFOSAA	7.20	572.986 16	572.986 15	-0.017 5	418.973 3, 168.989 4, 82.960 9
IS-15	d_5-N -EtFOSAA	7.46	589.014 36	589.014 40	0.067 9	418.974 5, 218.986 8
IS-16	d_7-N -MeFOSE	9.96	609.037 48	609.037 54	0.098 5	/
IS-17	d_9-N -EtFOSE	10.24	625.065 69	625.065 73	0.064 0	/
IS-18	M3HFPO-DA	4.72	331.977 79	331.977 80	0.030 1	287.238 9, 61.988 4
IS-19	M3PFBS	4.72	301.953 06	301.953 00	-0.198 7	98.955 9, 79.957 4
IS-20	M3PFHxS	6.00	401.946 67	401.946 70	0.074 6	98.955 8, 79.957 5
IS-21	M8PFOS	7.37	506.957 06	506.957 07	0.019 7	98.955 9, 79.957 5
IS-22	M2-4:2 FTS	4.54	328.981 00	328.980 98	-0.060 8	308.974 4, 80.965 2
IS-23	M2-6:2 FTS	5.36	428.974 61	428.974 95	0.792 6	408.969 5, 80.965 2
IS-24	M2-8:2 FTS	6.72	528.968 23	528.968 38	0.283 6	508.965 1, 80.965 3
IS-25	MFHUEA	4.82	358.985 75	358.985 69	-0.167 1	293.986 7
IS-26	MFOUEA	6.05	458.979 36	458.979 31	-0.108 9	393.979 8
IS-27	MFDUEA	7.46	558.972 98	558.972 90	-0.143 1	493.975 0

2.2.6 供试品溶液 精密称取药材粉末(过3号筛)约1 g,置15 mL聚丙烯离心管中,加入不锈钢珠2粒,加入氯化钠2.0 g,精密加入混合内标溶液20 μ L,再加入含0.2%甲酸的乙腈10.0 mL,振摇分散,超声(功率500 W,频率59 kHz)处理20 min,高速振荡(700次 \cdot min $^{-1}$)10 min(每5 min停止20 s),再5 000 r \cdot min $^{-1}$ 0 $^{\circ}$ C离心10 min,取上清液置10 mL聚丙烯离心管中,5 000 r \cdot min $^{-1}$ 离心浓缩至约0.5 mL,再加入含0.05%甲酸的40%甲醇水溶液4 mL,混匀,作为提取液,待固相萃取净化。

将提取液全部上样于已活化的WAX固相萃取

柱(依次使用0.5%氨水甲醇3 mL、甲醇4 mL,0.5%甲酸溶液4 mL活化),依次使用含0.05%甲酸的10%甲醇水溶液和含0.05%甲酸的50%甲醇水溶液各4 mL淋洗,收集洗脱液I,再依次使用甲醇和0.5%氨水甲醇各3 mL洗脱,收集洗脱液II,并于40 $^{\circ}$ C水浴氮吹近干,分别用甲醇0.5 mL复溶,5 000 r \cdot min $^{-1}$ 0 $^{\circ}$ C离心10 min,取上清液即得供试液I和II。除不加样品外,同法制备流程空白溶液I和II。

2.3 方法学考察

2.3.1 专属性 本试验通过色谱质谱系统、试剂、

耗材的目标物质残留考察,兼顾目标物质灵敏度、操作简便、试验成本,选择合适的试剂、耗材和试验步骤,液质系统在测定前,使用异丙醇以 $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 冲洗 2 h。分别用甲醇、流程空白溶液 I 和 II、不加内标的地龙供试品溶液 I 和 II,按“2.1”项下条件进样测定,结果,流程空白溶液和地龙供试品溶液在 27 种内标 PFAS 出峰位置均无干扰,甲醇、流程空白溶液 I 和 II 在目标 PFAS 峰位无干扰,表明方法的专属性良好。

2.3.2 线性关系、检测限和定量限考察 取

“2.2.4”项下系列标准曲线溶液,按“2.1”项下条件测定,采用内标法计算,以待测物峰面积与内标峰面积的比值(Y)为纵坐标,待测物的浓度(X)为横坐标,绘制标准曲线。权重系数均选择“ $1/X$ ”。结果表明,43 个目标 PFAS 均在各自的线性范围内呈良好的线性关系,相关系数在 $0.997\ 4 \sim 0.999\ 9$,以 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 计算方法最低检测限(LLOD)和最低定量限(LLOQ),以取样量为 1 g 计算检测限(LOD)和定量限(LOQ),具体线性范围、相关系数、LLOD、LLOQ、LOD 及 LOQ 结果见表 2、3。

表 2 43 种 PFAS 的定量内标(IS)、线性范围、线性方程和相关系数(r)

Tab. 2 Quantitative internal standards (IS), linear ranges, correlation coefficients (r) for 43 PFAS

编号 (No.)	化合物简称 (compound abbreviation)	IS	线性范围 (linear range)/(ng · mL ⁻¹)	线性方程 (linear equation)	r
1	PFBA	MPFBA	0.050 ~ 10.0	$Y = 0.301\ 9X + 4.958 \times 10^{-2}$	0.999 2
2	PFPeA	M5PFPeA	0.050 ~ 10.0	$Y = 0.653\ 4X + 2.176 \times 10^{-2}$	0.999 1
3	PFHxA	M5PFHxA	0.050 ~ 10.0	$Y = 1.304X + 7.436 \times 10^{-2}$	0.999 3
4	PFHpA	M4PFHpA	0.050 ~ 10.0	$Y = 1.356X + 2.839 \times 10^{-2}$	0.999 6
5	PFOA	M8PFOA	0.050 ~ 10.0	$Y = 1.325X + 5.523 \times 10^{-2}$	0.999 6
6	PFNA	M9PFNA	0.050 ~ 10.0	$Y = 2.589X + 2.389 \times 10^{-2}$	0.999 9
7	PFDA	M6PFDA	0.050 ~ 10.0	$Y = 2.716X + 1.207 \times 10^{-2}$	0.999 6
8	PFUdA	M7PFUdA	0.050 ~ 50.0	$Y = 0.506\ 8X - 1.245 \times 10^{-3}$	0.999 8
9	PFDoA	MPFDoA	0.050 ~ 10.0	$Y = 2.477X + 2.994 \times 10^{-3}$	0.998 9
10	PFTrDA	MPFDoA	0.050 ~ 10.0	$Y = 2.328X - 6.040 \times 10^{-3}$	0.999 2
11	PFTeDA	MPFDoA	0.050 ~ 10.0	$Y = 2.101X - 7.270 \times 10^{-3}$	0.999 2
12	PFHxDA	MPFDoA	0.050 ~ 10.0	$Y = 0.928\ 6X - 2.620 \times 10^{-3}$	0.998 5
13	PFODA*	MPFDoA	0.144 ~ 28.8	$Y = 0.246\ 9X - 8.740 \times 10^{-3}$	0.999 1
14	L-PFBS*	M3PFBS	0.044 ~ 8.87	$Y = 1.587X + 1.131 \times 10^{-2}$	0.999 5
15	L-PFPeS*	M3PFBS	0.047 ~ 9.41	$Y = 1.528X - 2.960 \times 10^{-3}$	0.999 5
16	L-PFHxS*	M3PFHxS	0.037 ~ 7.41	$Y = 1.587X - 2.310 \times 10^{-3}$	0.999 7
17	L-PFHpS*	M8PFOS	0.048 ~ 9.53	$Y = 1.217X - 4.000 \times 10^{-3}$	0.999 5
18	L-PFOS*	M8PFOS	0.037 ~ 7.32	$Y = 1.495X + 9.505 \times 10^{-2}$	0.999 4
19	L-PFNS*	M8PFOS	0.048 ~ 9.62	$Y = 1.535X - 3.190 \times 10^{-3}$	0.999 6
20	L-PFDS*	M8PFOS	0.048 ~ 9.65	$Y = 1.538X - 5.530 \times 10^{-3}$	0.999 5
21	L-PFDoS*	M8PFOS	0.049 ~ 9.70	$Y = 1.203X - 1.007 \times 10^{-2}$	0.999 4
22	4:2 FTS*	M2-4:2 FTS	0.094 ~ 9.37	$Y = 0.712\ 3X - 2.826 \times 10^{-2}$	0.999 6
23	6:2 FTS*	M2-6:2 FTS	0.095 ~ 9.51	$Y = 0.789\ 7X - 2.110 \times 10^{-2}$	0.998 0
24	8:2 FTS*	M2-8:2 FTS	0.096 ~ 9.60	$Y = 0.788\ 6X - 5.215 \times 10^{-2}$	0.998 1
25	10:2 FTS*	M2-8:2 FTS	0.048 ~ 9.66	$Y = 1.229X - 3.530 \times 10^{-2}$	0.998 2
26	FBSA	M8FOSA	0.100 ~ 10.0	$Y = 0.399\ 6X - 1.235 \times 10^{-2}$	0.997 6
27	FHxSA	M8FOSA	0.050 ~ 10.0	$Y = 0.707\ 4X - 9.627 \times 10^{-3}$	0.999 2
28	FOSA	M8FOSA	0.050 ~ 10.0	$Y = 1.394X + 8.390 \times 10^{-3}$	0.999 2
29	N-MeFOSAA*	d_3 -N-MeFOSAA	0.502 ~ 7.60	$Y = 0.716\ 3X - 3.714 \times 10^{-2}$	0.999 3
30	N-EtFOSAA*	d_5 -N-EtFOSAA	0.512 ~ 7.75	$Y = 0.739\ 1X - 3.149 \times 10^{-2}$	0.999 3

表 2(续)

编号 (No.)	化合物简称 (compound abbreviation)	IS	线性范围 (linear range)/(ng · mL ⁻¹)	线性方程 (linear equation)	<i>r</i>
31	<i>N</i> - EtFOSA	<i>d</i> ₃ - <i>N</i> - MeFOSA	0.050 ~ 10.0	$Y = 1.335X + 6.575 \times 10^{-3}$	0.999 4
32	<i>N</i> - MeFOSE	<i>d</i> ₇ - <i>N</i> - MeFOSE	0.050 ~ 10.0	$Y = 0.121 8X - 2.001 \times 10^{-3}$	0.999 0
33	<i>N</i> - EtFOSE	<i>d</i> ₉ - <i>N</i> - EtFOSE	0.050 ~ 10.0	$Y = 0.118 4X - 9.390 \times 10^{-4}$	0.999 3
34	FHUEA	MFHUEA	1.000 ~ 50.0	$Y = 0.339 2X - 3.368 \times 10^{-2}$	0.998 7
35	FOUEA	MFOUEA	0.500 ~ 50.0	$Y = 0.336 2X - 2.872 \times 10^{-2}$	0.997 4
36	FDUEA	MFUEA	0.250 ~ 50.0	$Y = 0.301 8X + 4.101 \times 10^{-3}$	0.998 6
37	9Cl - PF3ONS *	M8PFOS	0.047 ~ 9.33	$Y = 1.295X - 4.850 \times 10^{-3}$	0.999 5
38	11Cl - PF3OUdS *	M8PFOS	0.047 ~ 9.43	$Y = 1.396X - 1.168 \times 10^{-2}$	0.999 5
39	OBS *	M2 - 8:2 FTS	0.286 ~ 28.6	$Y = 7.217 \times 10^{-2}X - 6.355 \times 10^{-3}$	0.998 5
40	PFEESA	M3HFPO - DA	0.050 ~ 10.0	$Y = 0.557 4X + 1.420 \times 10^{-3}$	0.999 4
41	7:3 FTCA	M8FOSA	0.668 ~ 10.0	$Y = 0.063 2X - 1.120 \times 10^{-2}$	0.998 9
42	HFPO - DA	M3HFPO - DA	0.100 ~ 10.0	$Y = 1.231X - 3.157 \times 10^{-2}$	0.999 6
43	NaDONA *	M8PFOA	0.047 ~ 9.45	$Y = 1.355X - 1.100 \times 10^{-2}$	0.999 7

注(note): * 以酸计(calculated by acid)

表 3 方法最低检测限、最低定量限、检测限与定量限

Tab. 3 Method lowest limits of detection (LLOD), the lowest limits of quantification (LLOQ), the limits of detection (LOD) and the limits of quantification (LOQ)

编号 (No.)	化合物简称 (compound abbreviation)	最低检测限 (LLOD)/(ng · mL ⁻¹)	最低定量限 (LLOQ)/(ng · mL ⁻¹)	检测限 (LOD)/(ng · g ⁻¹)	定量限 (LOQ)/(ng · g ⁻¹)
1	PFBA	0.02	0.05	0.01	0.03
2	PFPeA	0.02	0.05	0.01	0.03
3	PFHxA	0.02	0.05	0.01	0.03
4	PFHpA	0.02	0.05	0.01	0.03
5	PFOA	0.02	0.05	0.01	0.03
6	PFNA	0.02	0.05	0.01	0.03
7	PFDA	0.02	0.05	0.01	0.03
8	PFUdA	0.02	0.05	0.01	0.03
9	PFDoA	0.02	0.05	0.01	0.03
10	PFTrDA	0.02	0.05	0.01	0.03
11	PFTeDA	0.02	0.05	0.01	0.03
12	PFHxDA	0.02	0.05	0.01	0.03
13	PFODA	0.04	0.14	0.02	0.07
14	<i>L</i> - PFBS	0.01	0.04	0.01	0.02
15	<i>L</i> - PFPeS	0.01	0.05	0.01	0.02
16	<i>L</i> - PFHxS	0.01	0.04	0.01	0.02
17	<i>L</i> - PFHpS	0.01	0.05	0.01	0.02
18	<i>L</i> - PFOS	0.01	0.04	0.01	0.02
19	<i>L</i> - PFNS	0.01	0.05	0.01	0.02
20	<i>L</i> - PFDS	0.01	0.05	0.01	0.02
21	<i>L</i> - PFDoS	0.01	0.05	0.01	0.02
22	4:2 FTS	0.03	0.09	0.01	0.05
23	6:2 FTS	0.03	0.10	0.01	0.05

表 3(续)

编号 (No.)	化合物简称 (compound abbreviation)	最低检测限 (LLOD)/(ng · mL ⁻¹)	最低定量限 (LLOQ)/(ng · mL ⁻¹)	检测限 (LOD)/(ng · g ⁻¹)	定量限 (LOQ)/(ng · g ⁻¹)
24	8:2 FTS	0.03	0.10	0.01	0.05
25	10:2 FTS	0.01	0.05	0.01	0.02
26	FBSA	0.03	0.10	0.02	0.05
27	FHxSA	0.06 *	0.2 *	0.04 *	0.1 *
28	FOSA	0.02	0.05	0.01	0.03
29	<i>N</i> -MeFOSAA	0.15	0.50	0.08	0.25
30	<i>N</i> -EtFOSAA	0.16	0.51	0.08	0.26
31	<i>N</i> -EtFOSA	0.02	0.05	0.01	0.03
32	<i>N</i> -MeFOSE	0.2 *	0.5 *	0.1 *	0.3 *
33	<i>N</i> -EtFOSE	0.2 *	0.5 *	0.1 *	0.3 *
34	FHUEA	0.3 *	1 *	0.2 *	0.5 *
35	FOUEA	0.15	0.50	0.08	0.25
36	FDUEA	0.08	0.25	0.04	0.13
37	9Cl-PF3ONS	0.01	0.05	0.01	0.02
38	11Cl-PF3OUdS	0.01	0.05	0.01	0.02
39	OBS	0.09	0.29	0.04	0.14
40	PFEESA	0.01	0.05	0.01	0.02
41	7:3 FTCA	0.20	0.67	0.10	0.33
42	HFPO-DA	0.06 *	0.2 *	0.04 *	0.1 *
43	NaDONA	0.01	0.05	0.01	0.02

注(note): * 根据基质效应折算(corrected based on matrix effect)

2.3.3 准确度、方法回收率、重复性、进样精密度考察 取地龙样品打粉(过3号筛)混匀,称取14份,2份用于检测本底浓度水平,12份分别添加“2.2.5”项的低(L)、中1(M1)、中2(M2)、高(H)共4个不同水平的回收率加标溶液各200 μL,每个浓度3份,分别按“2.2.6”项下方法操作,制备回收率供试品溶液I和II;同时配制相应浓度的回收率对照溶液,进样测定。以内标法定量计算加标回收率,以加标回收率的RSD评价重复性,取各浓度第一份回收率供试品溶液连续进样6次计算进样精密度,以外标法(各浓度加标回收率供试品溶液中的目标PFAS峰面积与地龙基质本底测定溶液中的相应峰面积之差/相应回收率对照溶液中相应峰面积×100%)计算方法回收率,结果如表4所示。各PFAS的加标回收率(准确度)的均值范围为68.3%~121.4%($n=9$ 或 $n=12$),重复性为3.5%~15.0%($n=9$ 或 $n=12$),进样精密度为0.7%~14.1%($n=6$),方法回收率的均值范围为13.0%~255.1%($n=9$ 或 $n=12$)。FB-SA、FHxSA、FOSA、*N*-EtFOSA、*N*-MeFOSE、*N*-Et-

FOSE和7:3 FTCA在供试品溶液I中测定,其余PFAS在供试品溶液II中测定。建立的方法的准确度与精密度均符合痕量多残留分析技术要求。值得注意的是,氟调磺酸类(如4:2 FTS等)、*N*-MeFOSAA、*N*-EtFOSAA和OBS等PFAS的方法回收率>150%,而*N*-EtFOSA、HFPO-DA等PFAS的方法回收率<50%,尤其是*N*-MeFOSE和*N*-EtFOSE平均方法回收率较低,导致其在低(L)浓度加标回收供试品溶液未检出,这与不加地龙基质考察的加标回收率结果差异较大,说明可能存在明显的基质效应,故进一步考察。

2.3.4 基质效应考察 称取6批不同来源的地龙样品粉末,每批3份,不加入混合内标溶液,按“2.2.6”项下方法制备供试品溶液。将同一批地龙基质制备的3份供试品溶液I和II,分别混匀,制得6种地龙基质溶液I和II。精密量取乙腈及低、中1、高3个不同水平的回收率加标溶液各100 μL,分别置2 mL离心管中,并对应精密加入混合内标溶液0、5、10、20 μL,备用;试剂空白、低(L)、中1(M1)、高(H)

表4 地龙中43个PFAS的准确度、重复性和方法回收率考察结果
 Tab.4 Accuracy, repeatability and method recovery test results of 43 PFAS in Pheretima

编号 (No.)	化合物简称 (compound abbreviation)	本底浓度 (background)/ (ng · mL ⁻¹)	加标浓度(spiked concentration)/(ng · mL ⁻¹)				加标回收率 (spiked recovery)/%				加标回收率 平均值(mean spiked recovery)	重复性 (repeata- bility) RSD/ %	方法 回收率 (method recovery)/ %
			L	M1	M2	H	L	M1	M2	H			
1	PFBA	1.201	0.50	2.00	4.00	8.00	105.7 ± 15.8	117.9 ± 15.8	107.7 ± 3.7	112.9 ± 16.5	111.0	11.6	92.0
2	PFPeA	ND	0.50	2.00	4.00	8.00	87.7 ± 3.1	103.3 ± 4.6	107.0 ± 3.0	111.7 ± 0.4	102.4	9.5	124.6
3	PFHxA	ND	0.50	2.00	4.00	8.00	101.7 ± 5.2	129.3 ± 9.7	125.1 ± 10.5	118.2 ± 8.6	118.6	11.2	126.2
4	PFHpA	ND	0.50	2.00	4.00	8.00	105.2 ± 7.1	115.1 ± 10.2	127.5 ± 7.1	121.4 ± 9.1	117.3	9.6	137.8
5	PFOA	0.063	0.50	2.00	4.00	8.00	93.2 ± 3.5	105.7 ± 5.3	107.2 ± 4.1	110.1 ± 2.3	104.0	7.2	134.5
6	PFNA	0.065	0.50	2.00	4.00	8.00	98.1 ± 2.2	109.7 ± 7.3	109.6 ± 4.9	112.0 ± 2.8	107.3	6.5	139.5
7	PFDA	0.110	0.50	2.00	4.00	8.00	95.6 ± 6.1	107.3 ± 4.5	104.8 ± 1.5	107.8 ± 4.3	103.9	6.1	127.4
8	PFUdA	1.494	2.50	10.0	20.0	40.0	114.7 ± 6.6	111.8 ± 9.2	112.2 ± 11.3	112.7 ± 6.4	112.8	6.6	114.9
9	PFDoA	0.543	0.50	2.00	4.00	8.00	123.1 ± 4.6	123.3 ± 11.6	130.2 ± 21.4	108.9 ± 1.5	121.4	11.0	117.0
10	PFTrDA	4.620	0.50	2.00	4.00	8.00	112.6 ± 13.1	86.9 ± 11.5	102.2 ± 11.6	87.4 ± 2.3	97.3	14.8	111.7
11	PFTeDA	1.563	0.50	2.00	4.00	8.00	121.1 ± 4.7	115.6 ± 7.3	110.6 ± 10.5	93.7 ± 2.6	110.3	11.1	106.7
12	PFHxDA	0.597	0.50	2.01	4.02	8.03	97.4 ± 2.6	93.0 ± 3.1	91.7 ± 2.6	97.0 ± 1.5	94.8	3.5	105.1
13	PFODA	0.277	1.44	5.77	11.53	23.06	100.8 ± 5.5	89.7 ± 3.6	83.0 ± 14.5	75.7 ± 1.4	87.3	13.5	89.0
14	L-PFBS	ND	0.44	1.77	3.55	7.10	83.4 ± 11.7	107.7 ± 6.4	108.2 ± 4.5	110.6 ± 1.8	102.5	12.7	132.2
15	L-PFPeS	ND	0.47	1.88	3.76	7.53	110.5 ± 5.9	127.5 ± 4.4	114.8 ± 6.1	129.8 ± 2.6	120.7	7.9	161.1
16	L-PFHxS	0.000	0.37	1.48	2.96	5.93	92.6 ± 2.6	103.5 ± 4.0	102.7 ± 1.4	109.2 ± 2.3	102.0	6.5	152.3
17	L-PFHpS	ND	0.48	1.91	3.81	7.62	91.0 ± 1.8	104.2 ± 5.5	104.5 ± 3.9	110.0 ± 2.4	102.4	7.8	153.6
18	L-PFOS	0.171	0.37	1.46	2.93	5.86	87.7 ± 5.3	104.5 ± 5.4	107.3 ± 3.5	108.1 ± 1.7	101.9	9.2	143.7
19	L-PFNS	ND	0.48	1.92	3.85	7.70	83.9 ± 0.6	94.4 ± 4.1	97.7 ± 0.6	97.7 ± 2.5	93.4	6.7	141.0
20	L-PFDS	ND	0.48	1.93	3.86	7.72	74.6 ± 4.3	81.8 ± 2.9	81.9 ± 1.3	82.0 ± 1.3	80.1	5.1	138.3
21	L-PFDoS	ND	0.49	1.94	3.88	7.76	73.1 ± 4.1	67.2 ± 3.2	66.6 ± 1.1	66.4 ± 0.7	68.3	5.4	136.3
22	4:2 FTS	ND	0.47	1.87	3.75	7.50	90.2 ± 5.7	101.3 ± 6.4	108.9 ± 11.3	110.6 ± 4.2	97.7	10.2	203.1
23	6:2 FTS	0.115	0.48	1.90	3.80	7.61	91.4 ± 5.0	108.8 ± 22.6	100.8 ± 3.1	111.3 ± 3.0	100.6	12.5	224.4
24	8:2 FTS	ND	0.48	1.92	3.84	7.68	89.6 ± 2.1	99.3 ± 6.3	101.6 ± 2.8	106.8 ± 1.5	99.3	7.3	218.8
25	10:2 FTS	ND	0.48	1.93	3.86	7.73	100.6 ± 5.8	114.8 ± 6.8	120.0 ± 12.9	123.7 ± 0.9	114.8	9.9	223.9
27	FBSA*	ND	0.50	2.00	4.00	8.00	68.6 ± 8.5	69.7 ± 9.5	87.3 ± 8.8	76.2 ± 5.3	75.5	13.8	108.0
28	FHxSA*	ND	0.50	2.00	4.00	8.00	96.8 ± 12.5	109.9 ± 9.6	125.8 ± 6.3	127.2 ± 4.0	114.9	13.1	113.8
26	FOSA*	0.036	0.50	2.00	4.00	8.00	90.6 ± 2.4	112.2 ± 2.2	99.4 ± 11.4	113.0 ± 2.4	103.8	10.6	121.8
29	N-MeFOSAA	ND	0.38	1.52	3.04	6.08	76.3 ± 5.9	105.3 ± 3.3	104.8 ± 6.1	110.5 ± 1.8	99.2	14.7	172.9
30	N-EiFOSAA	ND	0.39	1.55	3.10	6.20	79.1 ± 1.4	104.0 ± 3.6	103.1 ± 4.5	113.9 ± 6.1	100.0	13.9	200.3
31	N-EiFOSA*	ND	0.50	2.00	4.00	8.00	94.7 ± 10.7	121.2 ± 10.8	127.2 ± 2.5	123.3 ± 13.3	116.6	13.7	31.3
32	N-MeFOSE*	ND	0.50	2.00	4.00	8.00	/	91.8 ± 5.6	92.8 ± 5.6	90.5 ± 9.7	91.7	6.9	23.7
33	N-EiFOSE*	ND	0.50	2.00	4.00	8.00	/	93.9 ± 4.4	87.5 ± 6.5	86.0 ± 5.4	89.1	6.7	13.0
34	FHUEA	ND	2.5	10.0	20.0	40.0	87.2 ± 4.6	94.3 ± 10.3	95.5 ± 7.0	88.3 ± 5.9	91.3	8.0	52.4
35	FOUEA	ND	2.5	10.0	20.0	40.0	100.5 ± 7.4	106.8 ± 2.8	106.8 ± 5.9	104.4 ± 3.2	104.6	5.0	116.7
36	FDUEA	ND	2.5	10.0	20.0	40.0	100.3 ± 2.8	112.7 ± 3.1	107.7 ± 1.8	104.2 ± 1.0	106.2	4.8	155.7
37	9Cl-PF3ONS	0.056	0.47	1.87	3.73	7.46	79.8 ± 1.6	91.8 ± 4.9	93.2 ± 2.3	94.5 ± 1.8	89.8	7.4	130.8
38	11Cl-PF3OUdS	0.004	0.47	1.89	3.77	7.54	77.2 ± 1.0	81.2 ± 3.1	81.4 ± 3.6	80.8 ± 2.8	80.2	3.7	125.3
39	OBS	ND	1.43	5.73	11.45	22.91	104.8 ± 4.8	116.8 ± 3.8	117.9 ± 1.6	116.5 ± 4.9	114.0	5.7	255.1
40	7:3 FITCA*	ND	0.50	2.01	4.01	8.02	83.2 ± 8.7	88.8 ± 6.4	100.9 ± 6.2	85.3 ± 5.6	89.6	10.3	93.2
41	PFEESA	ND	0.50	2.00	3.99	7.98	101.9 ± 3.0	98.8 ± 4.9	104.4 ± 4.0	117.9 ± 7.5	105.7	11.5	48.5
42	HFPO-DA	ND	0.50	2.00	4.00	8.00	83.7 ± 8.6	120.2 ± 10.3	106.0 ± 6.2	113.4 ± 5.1	105.8	15.0	46.2
43	NaDONA	ND	0.47	1.89	3.78	7.56	94.0 ± 2.9	109.8 ± 6.8	107.2 ± 2.6	106.8 ± 2.2	104.4	7.0	136.9

注 (note): * 在供试品溶液 I 中测定,其余 PFAS 在供试品溶液 II 中测定 (measured in test solution I, other PFAS measured in test solution II)

4 个浓度各 14 支离心管。向装有的同一浓度溶液被氮气吹干的 12 支离心管中,分别精密加入某 1 种地龙基质溶液 I 或 II 250 μ L 复溶,涡旋混匀,作为 6 种地龙基质本底测定溶液和同一浓度 12 份基质效应考察溶液;向每个浓度均剩余的 2 份被氮气吹干的离心管中,精密加入甲醇 250 μ L 复溶,涡旋混匀,作为试剂空白和低(L)、中 1(M1)、高(H)浓度对照溶液。目标 PFAS 的基质效应计算方法为在低、中 1、高浓度基质效应考察溶液中目标物的峰面积与地龙基质本底测定溶液中目标物的峰面积之差/低、中 1、高浓度基质效应对照溶液中目标物的峰面积均值 \times 100%。结果如表 5 所示:(1)大部分 PFAS 在地龙基质溶液 I 和 II 中表现出基质增强效应,目标 PFAS 和

内标在地龙基质溶液 I 和 II 的基质效应范围分别是 30.4%~434.5% (平均 186.0%) 和 31.2%~252.6% (平均 145.3%);(2)不同 PFAS 在同一溶液中的基质效应存在差异,需要选择合适的内标以消除基质效应的影响;(3)PFAS 在地龙基质溶液 II 中的基质效应较地龙基质溶液 I 略低,这表明固相萃取步骤中甲醇的洗脱净化有效降低了基质效应;(4)*N*-EtFOSE、*N*-MeFOSE、*N*-EtFOSE、HFPO-DA 和 PB-SA 存在较强的基质抑制效应,6 种地龙基质溶液 I 中 *N*-MeFOSE 和 *N*-EtFOSE 的基质抑制非常严重,且不同浓度的基质效应不恒定,因此,对这些物质的 LLOD 和 LLOQ 进行了相应的修正,如表 3 所示。

表 5 地龙的基质效应考察结果($n=6$)

Tab. 5 Results of matrix effect investigation for Pheretima

目标物 (target)	内标 (IS)	基质效应 II (matrix effect II) / %					基质效应 I (matrix effect I) / %				
		L	M1	H	均值 (mean)	IS	L	M1	H	均值 (mean)	IS
PFBA	MPFBA	139.7 \pm 11.0	127.8 \pm 9.4	125.1 \pm 12.2	130.9	151.2	114.4 \pm 63.8	107.1 \pm 47.6	107.5 \pm 44.4	109.7	91.4
PFPeA	M5PFPeA	160.3 \pm 17.8	136.6 \pm 11.2	130.5 \pm 6.6	142.5	134.4	127.9 \pm 43.4	121.1 \pm 28.7	127.4 \pm 27.1	125.5	106.5
PFHxA	M5PFHxA	135.4 \pm 30.1	138.4 \pm 20.0	134.1 \pm 11.7	136.0	126.7	120.1 \pm 25.8	150.4 \pm 14.0	157.6 \pm 12.0	142.7	131.3
PFHpA	M4PFHpA	146.6 \pm 45.2	142.3 \pm 29.1	136.4 \pm 16.4	141.7	133.8	173.0 \pm 16.0	165.1 \pm 5.0	159.1 \pm 9.4	165.8	141.4
PFOA	M8PFOA	168.1 \pm 21.3	152.9 \pm 13.4	149.8 \pm 12.6	156.9	151.0	229.8 \pm 18.0	212.6 \pm 5.0	201.0 \pm 11.5	214.5	185.8
PFNA	M9PFNA	190.6 \pm 18.3	178.6 \pm 17.8	171.9 \pm 17.4	180.4	187.6	293.5 \pm 38.9	262.3 \pm 15.9	257.9 \pm 19.8	271.3	248.3
PFDA	M6PFDA	246.4 \pm 21.3	218.0 \pm 21.7	205.4 \pm 17.9	223.3	240.6	309.9 \pm 50.6	306.2 \pm 14.7	304.4 \pm 26.1	306.8	272.0
PFUdA	M7PFUdA	215.8 \pm 65.6	192.6 \pm 16.5	214.9 \pm 22.7	207.8	252.6	246.9 \pm 57.5	266.4 \pm 37.2	275.9 \pm 35.7	263.1	227.4
PFDoA	MPFDoA	242.6 \pm 41.2	216.9 \pm 39.6	219.0 \pm 23.9	226.2	228.9	221.2 \pm 25.8	267.1 \pm 12.0	267.5 \pm 17.5	251.9	217.9
PFTeDA	MPFDoA	171.2 \pm 75.1	204.7 \pm 78.0	164.3 \pm 56.4	180.0	228.9	223.6 \pm 39.9	275.5 \pm 14.1	262.6 \pm 15.0	253.9	217.9
PFTeDA	MPFDoA	175.4 \pm 59.8	206.2 \pm 47.2	175.7 \pm 40.6	185.8	228.9	168.5 \pm 33.6	258.6 \pm 15.5	265.9 \pm 21.6	231.0	217.9
PFHxDA	MPFDoA	248.7 \pm 12.0	181.6 \pm 25.6	165.6 \pm 17.2	198.6	228.9	39.9 \pm 37.3	118.6 \pm 50.5	157.1 \pm 36.9	105.2	217.9
PFODA	MPFDoA	202.1 \pm 32.3	174.0 \pm 14.2	176.9 \pm 15.2	184.3	228.9	101.4 \pm 40.6	145.2 \pm 27.3	128.9 \pm 20.3	125.2	217.9
L-PFBS	M3PFBS	131.7 \pm 12.9	126.2 \pm 13.5	128.9 \pm 11.9	128.9	131.2	140.2 \pm 12.0	138.8 \pm 5.4	142.5 \pm 8.2	140.5	130.8
L-PFPeS	M3PFBS	140.9 \pm 14.1	131.2 \pm 7.6	130.0 \pm 6.4	134.0	131.2	145.3 \pm 8.5	145.8 \pm 4.2	148.2 \pm 7.9	146.4	130.8
L-PFHxS	M3PFHxS	140.2 \pm 14.9	136.0 \pm 8.9	135.2 \pm 8.4	137.1	138.6	146.1 \pm 11.5	152.5 \pm 5.7	158.8 \pm 7.9	152.4	142.1
L-PFHpS	M8PFOS	152.0 \pm 14.2	147.9 \pm 9.9	147.8 \pm 10.3	149.2	166.3	158.8 \pm 13.4	164.7 \pm 9.5	173.3 \pm 11.6	165.6	148.5
L-PFOS	M8PFOS	126.9 \pm 63.3	170.2 \pm 20.4	157.4 \pm 13.1	151.5	166.3	148.2 \pm 23.0	161.3 \pm 21.8	166.6 \pm 12.4	158.7	148.5
L-PFNS	M8PFOS	159.2 \pm 17.9	171.1 \pm 15.4	170.9 \pm 14.1	167.1	166.3	115.0 \pm 19.0	141.0 \pm 16.6	150.8 \pm 12.8	135.6	148.5
L-PFDS	M8PFOS	171.0 \pm 20.1	164.6 \pm 21.2	160.5 \pm 20.1	165.4	166.3	132.7 \pm 9.9	169.0 \pm 8.6	163.8 \pm 9.1	155.2	148.5
L-PFDoS	M8PFOS	185.9 \pm 18.8	183.0 \pm 19.3	180.1 \pm 17.3	183.0	166.3	169.4 \pm 21.8	197.0 \pm 17.4	183.1 \pm 20.6	183.2	148.5
4:2 FTS	M2-4:2 FTS	87.0 \pm 37.7	147.8 \pm 19.7	159.7 \pm 16.3	131.5	154.4	306.2 \pm 129.4	302.4 \pm 106.9	312.2 \pm 104.4	306.9	283.7
6:2 FTS	M2-6:2 FTS	162.1 \pm 31.5	174.0 \pm 52.2	98.9 \pm 31.7	145.0	136.2	406.3 \pm 106.7	419.9 \pm 84.3	473.3 \pm 82.4	433.1	434.5
8:2 FTS	M2-8:2 FTS	219.3 \pm 53.5	163.7 \pm 24.0	162.3 \pm 22.1	181.8	165.2	329.4 \pm 96.8	336.8 \pm 77.9	412.1 \pm 105.9	359.5	339.1
10:2 FTS	M2-8:2 FTS	184.0 \pm 59.0	177.7 \pm 28.2	186.4 \pm 24.1	182.7	165.2	130.9 \pm 71.0	222.5 \pm 57.9	300.7 \pm 47.9	218.0	339.1
FBSA*	M8FOSA*	47.3 \pm 25.5	43.2 \pm 13.4	49.5 \pm 21.7	46.7	101.9	109.7 \pm 33.4	68.9 \pm 12.8	78.1 \pm 33.2	85.5	133.9

表 5(续)

目标物 (target)	内标 (IS)	基质效应 II (matrix effect II) / %					基质效应 I (matrix effect I) / %				
		L	M1	H	均值 (mean)	IS	L	M1	H	均值 (mean)	IS
FHxSA *	M8FOSA *	91.4 ± 17.3	82.6 ± 8.4	108.1 ± 17.1	94.0	101.9	150.5 ± 38.7	106.3 ± 20.7	153.4 ± 31.4	136.7	133.9
FOSA *	M8FOSA *	114.8 ± 14.9	116.6 ± 14.7	115.8 ± 13.5	115.8	101.9	142.8 ± 19.6	138.7 ± 9.3	153.1 ± 15.6	144.9	133.9
N - MeFOSAA	d ₃ - N - MeFOSAA	173.9 ± 86.9	178.9 ± 33.6	149.5 ± 18.0	167.4	154.3	277.9 ± 142.3	379.5 ± 98.6	345.4 ± 82.5	334.3	290.6
N - EtFOSAA	d ₅ - N - EtFOSAA	147.9 ± 69.5	172.8 ± 23.3	166.1 ± 24.4	162.3	166.1	366.3 ± 191.4	414.6 ± 73.2	438.6 ± 94.6	406.5	357.7
N - EtFOSA *	d ₃ - N - MeFOSA *	20.0 ± 5.1	28.7 ± 5.9	45.0 ± 16.9	31.2	33.3	20.5 ± 8.3	31.1 ± 8.5	39.6 ± 15.4	30.4	30.4
N - MeFOSE *	d ₇ - N - MeFOSE *	21.9 ± 8.8	59.7 ± 4.8	79.6 ± 5.4	53.7	53.8	11.8 ± 5.6	49.9 ± 5.8	68.5 ± 4.1	43.4	42.4
N - EtFOSE *	d ₉ - N - EtFOSE *	31.7 ± 9.4	58.8 ± 5.7	73.5 ± 7.0	54.7	52.8	6.4 ± 4.2	39.8 ± 6.7	55.5 ± 11.8	33.9	32.3
FHUEA	MFHUEA	123.3 ± 13.5	137.4 ± 10.4	128.3 ± 7.1	129.7	95.6	241.1 ± 77.6	274.0 ± 63.2	281.5 ± 55.9	265.5	204.9
FOUEA	MFOUEA	130.4 ± 24.1	133.1 ± 16.2	131.0 ± 12.0	131.5	123.4	257.1 ± 55.1	253.1 ± 51.1	257.4 ± 54.5	255.9	189.3
FDUEA	MFDUEA	145.7 ± 15.4	161.8 ± 18.0	162.5 ± 20.0	156.7	144.0	295.6 ± 76.6	344.1 ± 66.2	376.1 ± 80.3	338.6	294.3
9Cl - PF3ONS	M8PFOS	177.0 ± 12.0	169.8 ± 9.8	166.7 ± 11.3	171.2	166.3	126.3 ± 23.2	142.4 ± 19.9	153.0 ± 17.3	140.6	148.5
11Cl - PF3OUdS	M8PFOS	169.3 ± 18.2	167.1 ± 13.1	150.4 ± 7.9	162.3	166.3	133.5 ± 12.8	157.7 ± 8.2	145.4 ± 8.9	145.6	148.5
OBS	M8PFOS	127.2 ± 18.0	152.8 ± 22.4	154.0 ± 19.7	144.7	166.3	135.3 ± 58.8	200.9 ± 55.0	239.9 ± 56.6	192.0	148.5
7:3 FTCA *	M8FOSA *	355.0 ± 162.8	116.3 ± 12.0	107.0 ± 9.5	192.8	101.9	171.0 ± 83.4	123.2 ± 44.8	127.9 ± 34.6	140.7	133.9
PFEESA	M3PFBS	80.1 ± 20.7	89.2 ± 17.6	94.1 ± 12.2	87.8	131.2	122.4 ± 8.5	128.4 ± 3.8	134.8 ± 7.2	128.5	130.8
HFPO - DA	M3HFPO - DA	51.6 ± 41.9	68.7 ± 31.0	76.4 ± 23.2	65.6	57.6	51.6 ± 13.2	66.2 ± 11.8	69.4 ± 7.5	62.4	76.3
NaDONA	M8PFOA	135.1 ± 17.2	126.4 ± 10.3	123.4 ± 8.3	128.3	151.0	143.6 ± 12.9	136.5 ± 5.3	129.8 ± 8.6	136.6	185.8

注 (note): * 在供试品溶液 I 中测定 (measured in test solution I)

2.4 20 批地龙样品的残留测定

应用本方法对 20 批地龙进行分析检测,对含量介于 LLOD 和 LLOQ 之间的样品,以 1/2 LLOQ 计。结果如表 6 所示,43 个 PFAS 共检出 22 个,其中残留量最多,频率最高的为全氟羧酸类,含 12 ~ 15 个碳(包括羧酸 C)的 PFTrDA、PFUdA、PFTeDA、PFDoA 排列前四。此外,全氟磺酸类中主要检出 PFOS;多氟烷基类化合物主要测得 6:2 FTS 和 9Cl - PF3ONS 为主。海南、广东、广西、上海的 Σ PFAS 范围分别为 3.85 ~ 5.45、2.46 ~ 8.35、3.88 ~ 5.63、12.17 ~ 18.15 ng · g⁻¹,可见沪地龙 PFAS 残留相对较高。

3 讨论

3.1 色谱条件的选择和优化

本研究考察了不同流动相条件下,PFAS 在多种色谱柱上的分离效果。实验采用了多种缓冲溶液作为水相,包括 0.05% 乙酸溶液、2 mmol · L⁻¹ 乙酸铵溶液、5 mmol · L⁻¹ 乙酸铵溶液、2 mmol · L⁻¹ 甲酸铵溶液、5 mmol · L⁻¹ 甲酸铵溶液,以及含 0.1% 乙酸的 5 mmol · L⁻¹ 乙酸铵溶液;有机相则选用了甲醇和乙腈。测试所用色谱柱包括 ACE Excel 2 C₁₈

(150 mm × 2.1 mm, 2 μm)、ACE Excel 3 C₁₈ (50 mm × 2.1 mm, 3 μm)、Agilent Poroshell 120 (100 mm × 2.1 mm, 2.7 μm)、WATERS Premier BEH C₁₈ (150 mm × 2.1 mm, 2.5 μm)、WATERS CORTECS C₁₈ (150 mm × 2.1 mm, 2.7 μm) 和 WATERS ACQUITY BEH C₁₈ (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm)。实验结果表明:在偏酸性条件下,大部分 PFAS 的保留增强、灵敏度有所提升,但长链 PFAS 的洗脱存在困难;在中性条件下,ACE Excel 2 C₁₈、Waters BEH C₁₈ 和 Agilent Poroshell 120 色谱柱展现出最佳的峰形和检出效果。其中,Agilent Poroshell 120 色谱柱的柱压最低,但保留相对较弱,对于保留时间最短的 PFBA 灵敏度较差;文献中广泛报道了 Waters BEH C₁₈ 色谱柱的 PFAS 应用,但其柱压相对较高。随着水相中甲酸铵或乙酸铵浓度的提高,弱酸性 PFAS(如 7:3 FTCA)色谱峰形得到显著改善,但其他 PFAS 的灵敏度略有降低。在有机相选择的选择上,甲醇相较于乙腈展现出略高的灵敏度,但柱压也相应较高。综合考虑灵敏度、峰形、柱压和耐用性,本研究最终选择 5 mmol · L⁻¹ 甲酸铵溶液和乙腈为流动相,ACE Excel 2 C₁₈ (150 mm × 2.1 mm, 2 μm) 为固定相,典型色谱图如图 1 所示。

表 6 20 批地龙中 PFAS 的残留测定结果和检出率

Tab. 6 Residue results and detection rate of PFAS in 20 batches of *Pheretima*

化合物简称 (compound abbreviation)	残留量(residue)/(ng · g ⁻¹)				残留量均值 (mean residue)/ (ng · g ⁻¹)(n = 20)	检出率均值 (mean detection rate)/%(n = 20)
	海南 (Hainan)(n = 5)	广东 (Guangdong)(n = 5)	广西 (Guangxi)(n = 5)	上海 (Shanghai)(n = 5)		
PFTeDA	1.15 ~ 2.31(100%)	1.15 ~ 2.30(100%)	1.24 ~ 2.50(100%)	2.97 ~ 3.57(100%)	2.09	100
PFUdA	0.53 ~ 1.56(100%)	0.16 ~ 0.67(100%)	0.53 ~ 1.16(100%)	2.03 ~ 3.78(100%)	1.26	100
PFTeDA	0.29 ~ 1.00(100%)	0.37 ~ 0.79(100%)	0.26 ~ 1.17(100%)	0.77 ~ 1.64(100%)	0.75	100
PFDoA	0.14 ~ 0.40(100%)	0.11 ~ 0.53(100%)	0.20 ~ 0.56(100%)	1.22 ~ 1.74(100%)	0.56	100
6:2 FTS	0.06 ~ 0.37(100%)	0.06 ~ 3.65(100%)	0.03 ~ 0.72(100%)	0.10 ~ 1.20(100%)	0.51	100
L - PFOS	0.01 ~ 0.20(100%)	0.08 ~ 0.29(100%)	0.08 ~ 0.42(100%)	0.68 ~ 3.28(100%)	0.45	100
PFBA	ND ~ 0.82(80%)	0.01 ~ 0.78(100%)	0.01 ~ 0.80(100%)	0.03 ~ 0.62(100%)	0.29	95
PFOA	ND ~ 0.05(80%)	ND ~ 0.08(60%)	ND ~ 0.09(80%)	0.50 ~ 1.62(100%)	0.28	80
PFDA	ND ~ 0.09(80%)	0.03 ~ 0.06(100%)	0.05 ~ 0.13(100%)	0.54 ~ 1.09(100%)	0.25	95
PFHxDA	0.12 ~ 0.36(100%)	0.09 ~ 0.32(100%)	0.07 ~ 0.44(100%)	0.05 ~ 0.59(100%)	0.23	100
PFNA	ND ~ 0.03(80%)	0.03 ~ 0.12(100%)	0.04 ~ 0.07(100%)	0.44 ~ 0.87(100%)	0.21	95
9Cl - PF3ONS	ND ~ 0.03(40%)	ND ~ 0.01(40%)	ND ~ 0.01(40%)	0.14 ~ 0.61(100%)	0.09	55
PFHxA	ND ~ 0.11(60%)	ND ~ 0.08(60%)	ND ~ 0.06(60%)	ND ~ 0.27(80%)	0.07	65
PFODA	ND ~ 0.14(20%)	ND ~ 0.04(20%)	ND ~ 0.04(20%)	ND ~ 0.04(20%)	0.01	20
11Cl - PF3OUdS	ND(0%)	ND(0%)	ND(0%)	ND ~ 0.09(80%)	0.01	20
N - MeFOSAA	ND(0%)	ND ~ 0.13(20%)	ND(0%)	ND(0%)	0.01	5
7:3 FTCA	ND(0%)	ND(0%)	ND(0%)	ND ~ 0.08(40%)	0.01	10
L - PFBS	ND ~ 0.01(20%)	ND ~ 0.01(60%)	ND(0%)	ND ~ 0.02(20%)	ND	25
FOSA	ND ~ 0.01(20%)	ND ~ 0.01(20%)	ND(0%)	ND(0%)	ND	10
NaDONA	ND(0%)	ND ~ 0.01(20%)	ND ~ 0.01(20%)	ND(0%)	ND	10
PFPeA	ND(0%)	ND(0%)	ND(0%)	ND ~ 0.01(20%)	ND	5
L - PFHxS	ND(0%)	ND ~ 0.01(20%)	ND(0%)	ND(0%)	ND	5

注(note): ND. 未检出(not detected); 括号内为相应 PFAS 的检出率(the values in parentheses represent the detection rate of the corresponding PFAS)

3.2 质谱条件的选择和优化

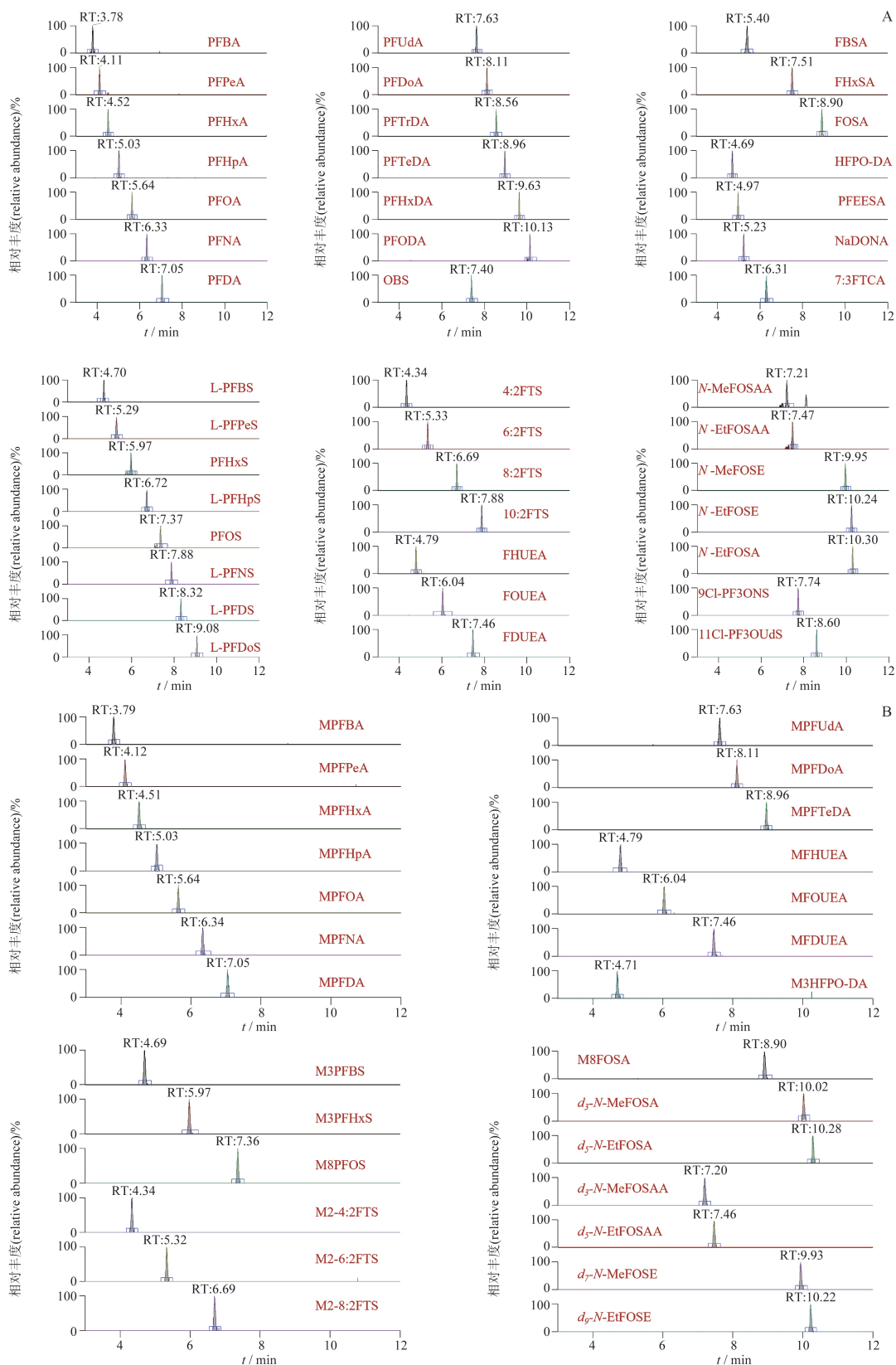
本研究对质谱的关键参数进行了优化,以提高 PFAS 检测的灵敏度和准确性。优化的参数包括喷雾电压(在 -0.5 ~ -3.5 kV 调节)、雾化温度(设置在 250 ~ 350 °C)、鞘气流量(在 5.34 ~ 7.31 L · min⁻¹调整)以及辅助气流量(在 7.85 ~ 11.98 L · min⁻¹调整)。试验结果表明,在较低的电压和雾化温度条件下,大多数 PFAS 的检测灵敏度得到显著提升。

在一级质谱全扫描中,PFAS 的主要检测离子表现为[M - H]⁻形式;然而,N - MeFOSE 和 N - EtFOSE 这 2 种化合物,基峰离子为分子与流动相中缓冲盐酸根的加和离子,如当流动相中含甲酸或甲酸铵时表现以[M + HCOO]⁻为主;HFPO - DA 检测的优势碎片为源内裂解碎片[M - COOH]⁻,而其同位素内标 M3HFPO - DA 的优势碎片为[M - H]⁻。在

二级质谱扫描中,部分 PFAS 碎裂后的碎片离子较少,往往只能识别出 1 个子离子,且丰度较低。特别是 N - MeFOSE 和 N - EtFOSE,其二级碎片离子为流动相中缓冲盐的酸根离子,但是在本实验条件下,子离子的扫描范围为包括甲酸根离子(m/z 44.998 2),因此无明显二级碎片,如表 1 所示。本文采用的一级质谱提取离子定量方法,在灵敏度上优于传统的三重四极杆多反应监测模式。

3.3 前处理方法的选择和优化

在痕量污染物测定领域,固相萃取(SPE)和 QuEChERS 是 2 种常用的提取净化技术。针对 PFAS 的测定,WAX 或 HLB 固相萃取柱是常用的选择。QuEChERS 方法以其简便高效而受到青睐,常与分散固相萃取(dSPE)联用以去除样品中的共萃取基质。dSPE 中常用的吸附剂包括石墨化炭黑(GCB)、



A. 目标物质(target substances) B. 内标物(internal standard substances)

图1 PFAS对照溶液的色谱图(MI浓度)

Fig. 1 Chromatograms of PFAS reference solution (MI concentration)

N-丙基乙二胺(PSA)、 C_{18} 以及硫酸镁,这些吸附剂以不同的比例混合使用。

鉴于中药样品的复杂性,基质效应在提取过程中尤为突出,这在中药材的PFAS分析中表现得更为明显。目前,关于中药材中PFAS分析的文献资料相对匮乏,且由于中药材种类繁多,基质复杂,含水量低,与常见的环境基质有较大差异,导致现有的PFAS前处理方案并不适用于中药材。

在本研究的前期实验中,尝试了多种基于QuEChERS结合dSPE的方案,但不同的PFAS的回收率差异显著,优化结果并不理想。特别是对于地龙等富含脂肪和蛋白的动物药材,目标PFAS的回收率几乎为零。HLB固相萃取柱在富集短链PFAS方面表现不佳,对长链PFAS的净化效果也不尽人意。WAX固相萃取柱虽然对含酸性基团的全氟羧酸类、全氟磺酸类和氟调磺酸类PFAS有较好的净化效果,但对醇类、酰胺类、多聚类和酸性较弱的新型PFAS的回收率较低。

在SPE前的提取和盐析步骤中,比较了不同比例的乙腈和水、不同pH的提取溶剂(酸性、中性和碱性)以及不同无机盐(氯化钠、醋酸钠、硫酸镁)的组合。经过一系列的比较和选择,最终确定使用含0.2%甲酸的乙腈溶液作为提取溶剂,氯化钠作为盐析试剂。尽管WAX固相萃取在降低地龙提取液中的基质效应方面表现出色,但对于*N*-EtFOSE、*N*-MeFOSE、*N*-EtFOSE、HFPO-DA和PBSA等PFAS,仍然存在较强的基质效应,需要在定量分析时采用同位素内标辅助。

3.4 小结

本研究建立了地龙药材中43个PFAS的提取、净化和同时UPLC-Q Orbitrap MS定性定量的分析方法,填补了中药材中PFAS残留分析的技术空白;采用该法对来自海南、广东、广西和上海的20批地龙样品进行了检测。结果显示,地龙药材中普遍存在多种全氟羧酸类物质、PFOS、6:2 FTS和9Cl-PF3ONS等PFAS残留,从而揭示了地龙药材中PFAS的污染现状,为地龙药材的质量控制提供了技术支持。该法具有高灵敏度、高专属性和高准确性,能够有效地从中药复杂多样基质中提取并准确定量PFAS,为对其他中药材中PFAS进行检测,精准评估中药材中PFAS的污染水平提供了参考可行的技术方案。本研究所获得的PFAS残留数据,为开展中药

中PFAS等新污染物的风险评估和制定相关安全标准提供了重要的科学依据,这对于保障中药材的安全性、维护公众健康具有重要意义。

致谢:感谢安徽中医药大学张云静副教授在论文写作中提供的宝贵意见,同时感谢所有参与本研究抽样的人员。

参考文献

- [1] 费毅琴,肖凌,汪波,等. 37种植物类药材中重金属和有害元素残留分析及风险评估[J]. 药物分析杂志, 2021, 41(6): 1000
FEI YQ, XIAO L, WANG B, *et al.* Residue analysis and risk assessment of heavy metals and harmful elements in 37 plant medicinal materials[J]. *Chin J Pharm Anal*, 2021, 41(6):1000
- [2] SUN J, HANG T, CAO L, *et al.* Assessment of polybrominated diphenyl ethers and emerging brominated flame retardants in *Pheretima* (a traditional Chinese medicine): occurrence, residue profiles, and potential health risks[J]. *Environ Pollut*, 2021, 276: 116680
- [3] 窦亚洁,刘慧,李晓萌,等. 中药中外源性有害物的残留现状及风险评估的研究进展[J]. 中草药, 2023, 54(2):396
DOU YJ, LIU H, LI XM, *et al.* Research progress on residual status and risk assessment of exogenous hazardous substances in traditional Chinese medicine[J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2023, 54(2):396
- [4] 王帆,吴婧,庄意如,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定大气中18种全氟和多氟烷基化合物[J]. 分析化学, 2023, 51(8):1371
WANG F, WU J, ZHUANG YR, *et al.* Determination of 18 kinds of per- and polyfluoroalkyl substances in atmosphere by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chin J Anal Chem*, 2023, 51(8):1371
- [5] HAMID N, JUNAID M, SULTAN M, *et al.* The untold story of PFAS alternatives: insights into the occurrence, ecotoxicological impacts, and removal strategies in the aquatic environment[J]. *Water Res*, 2024, 250: 121044
- [6] XING Y, ZHOU Y, ZHANG X, *et al.* The sources and bioaccumulation of per- and polyfluoroalkyl substances in animal-derived foods and the potential risk of dietary intake[J]. *Sci Total Environ*, 2023, 905: 167313
- [7] 张利娟. 中国和欧美消费品中全氟和多氟烷基物质(PFAS)合规要求分析与展望[J]. 轻工标准与质量, 2023(2):37
ZHANG LJ. Analysis and outlook on compliance requirements for perfluorinated and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in consumer products from China and Europe and America[J]. *Stand Qual Light Ind*, 2023(2):37
- [8] 崔建升,杨瑞,于玉洁,等. 人血清中全氟和多氟烷基化合物及典型异构体的暴露特征与健康风险评估[J]. 环境科学学

- 报, 2024, 44(2):432
- CUI JS, YANG R, YU YJ, *et al.* Exposure characteristics and health risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances and their typical isomers in human serum[J]. *Acta Sci Circum*, 2024, 44(2):432
- [9] SONG D, QIAO B, YAO Y, *et al.* Target and nontarget analysis of per- and polyfluoroalkyl substances in surface water, groundwater and sediments of three typical fluorochemical industrial parks in China[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 460: 132411
- [10] PAN YT, WANG JH, LEO W, *et al.* Analysis of emerging per- and polyfluoroalkyl substances: progress and current issues[J]. *Trac Trend Anal Chem*, 2020, 124: 115481
- [11] 杨愿愿, 李偲琳, 赵建亮, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水、沉积物和生物样品中 57 种全/多氟化合物[J]. *分析化学*, 2022, 50(8):1243
- YANG YY, LI CL, ZHAO JL, *et al.* Determination of 57 kinds of per- and polyfluoroalkyl substances in waters, sediments and biological samples by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chin J Anal Chem*, 2022, 50(8): 1243
- [12] 齐鹏, 苏日古嘎, 杜艳青, 等. 全氟化合物的污染现状和检测技术的研究进展[J]. *化学世界*, 2021, 62(3):137
- QI P, SU RGG, DU YQ, *et al.* Progress in pollution status and determination methods of perfluorinated compounds[J]. *Chem World*, 2021, 62(3):137
- [13] GRIFFIN EK, ARISTIZABAL-HENAO JJ, BOWDEN JA. Evaluation of different extraction methods for the analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in dried blood spots from the Florida manatee (*Trichechus manatus*) [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2021, 40(10):2726
- [14] MU H, YANG Z, CHEN L, *et al.* Suspect and nontarget screening of per- and polyfluoroalkyl substances based on ion mobility mass spectrometry and machine learning techniques[J]. *J Hazard Mater*, 2024, 461: 132669
- [15] OGUNBIYI OD, AJIBOYE TO, OMOTOLA EO, *et al.* Analytical approaches for screening of per- and poly fluoroalkyl substances in food items: a review of recent advances and improvements[J]. *Environ Pollut*, 2023, 329: 121705
- [16] 王春兰, 张海焯, 胡望霞, 等. 气相色谱-质谱法测定纺织品中 10 种挥发性全氟及多氟化合物[J]. *印染*, 2023, 49(4): 58
- WANG CL, ZHANG HX, HU WX, *et al.* Determination of 10 volatile per- and poly-fluorinated compounds in textiles using gas chromatography-mass spectrometry[J]. *China Dye Finish*, 2023, 49(4):58
- [17] 孙晶, 杭太俊, 谭力, 等. GC-NCI-MS 法同时测定地龙中 30 个溴代阻燃剂的残留量[J]. *药物分析杂志*, 2020, 40(8): 1425
- SUN J, HANG TJ, TAN L, *et al.* Simultaneous determination of 30 brominated flame retardants residues in Dilong by GC-NCI-MS[J]. *Chin J Pharm Anal*, 2020, 40(8):1425

(本文于 2024 年 5 月 24 日收到)