

实验技术与方法

超高效液相色谱-串联质谱法测定液态乳中的19种全氟烷基化合物

孙晨,王溪,杨润

(江苏省疾病预防控制中心,江苏南京 210009)

摘要:目的 建立通过 HLB-P/HMR-Lipid SPE 净化柱前处理,超高效液相色谱-串联质谱同时检测液态乳中 19 种全氟烷基化合物的方法。方法 样品经乙腈溶解,沉淀蛋白,涡旋提取,使用商品化的双层固相萃取柱 HLB-P/HMR-Lipid SPE 进行除脂净化,氮吹后甲醇-水(8+2)复溶,以甲醇和 2 mmol/L 甲酸铵溶液作为流动相梯度洗脱,目标物经 ACQUITY Premier BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)分离,使用电喷雾离子源、负离子多反应监测模式进行检测,内标法定量。结果 19 种全氟烷基化合物在 0.1~50 μg/L 范围内线性关系良好,相关系数 r 均 > 0.995。检出限在 0.003 7~0.009 5 μg/kg,定量限在 0.012 4~0.031 7 μg/kg。液态乳中低浓度加标 0.1 μg/kg、中浓度加标 1 μg/kg、高浓度加标 8 μg/kg,3 个添加浓度水平的加标回收率为 73.8%~113.1%,相对标准偏差均 < 10% ($n=6$)。结论 该方法准确可靠、灵敏度高、重现性好,覆盖的全氟化合物种类多,适用于液态乳中全氟烷基化合物的检测。

关键词:超高效液相色谱-串联质谱;液态乳;全氟烷基化合物

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2024)12-1325-08

DOI:10.13590/j.cjfh.2024.12.004

Determination of 19 fluorinated alkyl compounds in liquid milk by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

SUN Chen, WANG Xi, YANG Run

(Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Jiangsu Nanjing 210009, China)

Abstract: Objective To optimize the sample pretreatment process by using HLB-P/HMR-Lipid SPE purification column. In combination with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, a method for simultaneous detection of 19 fluorinated alkyl compounds in liquid milk was established. **Methods** The sample was extracted by means of acetonitrile dissolving precipitated protein vortex, and the commercial double-layer solid phase extraction column HLB-P/HMR-Lipid SPE was used to purify the lipid. Then the methanol-water (8:2, v/v) was redissolved after nitrogen blowing, and the mobile phase gradient elution was performed by using methanol and 2mmol/L ammonium formate solution. The targets were separated by ACQUITY Premier BEH C₁₈ column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), detected by electrospray ion source and negative ion multi-reaction monitoring mode, and quantified by internal standard method. **Results** The linear relationships of 19 fluorinated alkyl compounds were good in the range of 0.1-50 μg/L, and the correlation coefficient r was greater than 0.995. The limit of detection was 0.003 7-0.009 5 μg/kg and the limit of quantification was 0.012 4-0.031 7 μg/kg. The recoveries of low concentrations (0.1 μg/kg), medium concentrations (1 μg/kg) and high concentrations (8 μg/kg) in liquid milk ranged from 73.8% to 113.1%, the relative standard deviations were less than 10% ($n=6$). **Conclusion** The method is accurate, reliable, sensitive, reproducible and suitable for the detection of fluorinated alkyl compounds in liquid milk.

Key words: Ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry; liquid milk; fluorinated alkyl compounds

全氟烷基化合物(Fluorinated alkyl compounds, PFCs)作为一种新型人工合成的持久性有机污染物,具有优良的热、化学稳定性和表面活性,被广泛应用于油漆、黏合剂、蜡、抛光剂、金属及电子产

品制造、消防用品及食品包材等领域^[1]。PFCs 是有机化合物分子中的氢被氟取代形成 C-F 键的化合物,如果化合物分子中所有氢都被氟取代,则称为全氟有机化合物。由于拥有极难被破坏的 C-F 键,

收稿日期:2024-07-01

作者简介:孙晨 女 主管技师 研究方向为卫生理化检验 E-mail:740994473@qq.com

通信作者:杨润 女 主任技师 研究方向为卫生理化检验 E-mail:502869110@qq.com

PFCs 难以降解,会在环境和人体中累积,因而获称“永久性化合物”。研究表明,全氟化合物具有持久性和生物累积性,在生物体内的蓄积水平远高于已知的有机氯农药和二噁英等有机污染物。全氟类化合物还具有生殖毒性、诱变毒性、发育毒性、神经毒性、免疫毒性等多种毒性,可抑制免疫系统,导致肝细胞、生殖细胞受损,降低繁殖与生育能力,影响胎儿的晚期发育,改变基因的表达,干扰酶活性,破坏细胞膜结构,改变甲状腺功能,是一类具有全身多脏器毒性的环境污染物^[2-3]。

随着对 PFCs 的研究逐渐深入,越来越多国家和组织意识到其潜在的风险并开始采取措施限制或禁止使用某些 PFCs^[4]。在这些化合物中,全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(Perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)应用最广、受关注程度也最高。2009年,《斯德哥尔摩公约》将 PFOS 及其盐类列入附录 B 中限制使用;2019年,《斯德哥尔摩公约》将 PFOA 及其盐类列入附录 A 中禁止生产使用和进出口。紧随国际的脚步,中国于 2012 年起对上市的涂层不粘锅产品开始禁止使用 PFOA。随后,中国于 2014 年全面履行《斯德哥尔摩公约》,开始管控 PFOS 的生产使用。到了 2022 年 5 月 4 日,国务院印发了《新污染物治理行动方案》,将 PFOA 和 PFOS 类等纳入重点管控新污染物名单,全方位加强管控,包括源头禁止或限制生产、加工使用和进出口、对废弃的 PFOA 和 PFOS 安全处置、加强相关企业土壤环境管理等管控措施^[5-6]。在此基础上,PFOA 和 PFOS 的使用量降低,同时替代物使用量有所增加。基于以上政策方案,并结合欧盟 2022 年 12 月 7 日修订的第 2022/2388 号法规,本研究最后分析 14 种全氟羧酸和 5 种全氟磺酸类化合物。

已有的全氟化合物测定方法有气相色谱法、气相色谱质谱法、液相色谱法和液相色谱串联质谱法等。气相方法和液相色谱法前处理方法复杂,需要将 PFCs 进行衍生化处理。现多选用高效液相色谱-串联质谱法,前处理多使用固相萃取阴离子交换柱(Weak Anion-Exchange, WAX)进行富集^[7]或 QuEChERS(Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe)净化处理。该方法操作烦琐且易引入过量杂质导致本底较高,无法满足大批量样品的集中检测需求。本文采用直过式固相萃取柱净化,通过超高效液相色谱-串联质谱实现液态乳中 19 种全氟化合物的分离检测。该方法操作简单,灵敏度高,准确性好,可以实现 19 种 PFCs 的有效分离和准确定量测定,为大量检测同类型样品提供了参考。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

全氟烷基化合物混合标准品:全氟丁酸(Perfluorobutanoic acid, PFBA)、全氟戊酸(Perfluoropentanoic acid, PFPeA)、全氟己酸(Perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟庚酸(Perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、PFOA、全氟壬酸(Perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟癸酸(Perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一酸(Perfluoroundecanoic acid, PFUDA)、全氟十二酸(Perfluorododecanoic acid, PFDoA)、全氟十三酸(Perfluorotridecanoic acid, PFTeDA)、全氟十四烷酸(Perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA)、全氟十六烷酸(Perfluorohexadecanoic Acid, PFHxDA)、全氟十八酸(Perfluorooctadecanoic acid, PFODA)、全氟丁烷磺酸(Perfluorobutanesulfonic acid, PFBS)、全氟己烷磺酸(Perfluorohexanesulfonic acid, PFHxS)、PFOS、全氟戊烷磺酸(Perfluoropentanesulfonic acid, PFPeS)、全氟庚烷磺酸(Perfluoroheptanesulfonic acid, PFHpS)、4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸(4,8-Dioxo-3H-perfluorononanoic acid, DONA)购于 DR. EHRENSTORFER,浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$;同位素内标(¹³C₅-PFHxA、¹³C₄-PFBA、¹³C₈-PFOA、¹³C₉-PFNA、¹³C₆-PFDA、¹³C₇-PFUDA、¹³C₂-PFDoA、¹³C₃-PFHxS、¹³C₈-PFOS、¹³C₅-PFPeA、¹³C₃-PFBS、¹³C₄-PFHpA、¹³C₂-PFTeDA)购于威灵顿 Wellington,浓度为 2 000 ng/mL。

甲醇、乙腈、甲酸均为色谱纯购自德国默克 Merck 公司;甲酸铵,色谱纯购自上海安谱实验科技股份有限公司;氯化钠(分析纯)购自南京化学试剂股份有限公司;实验用水为瓶装纯净水购自浙江娃哈哈公司;流动相用水为 Fisher 金标水。ACQUITY Premier BEH C18 色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm)购自美国 Waters 公司;双层固相萃取除脂柱 HLB(Hydrophilic-lipophile balance) -P/HMR-Lipid SPE (Solid-phase extraction)购自北京纳鸥科技有限公司。

Acquity PREMIER 超高效液相色谱仪,美国 Waters 公司;Xevo TQ ABSOLUTE 型质谱仪,美国 Waters 公司;氮吹仪, HSC-B 型,天津恒奥科技发展有限公司;台式离心机, Multifuge X1R Pro 型,德国 Thermo Fisher 公司;涡旋混合器, Vortex-6 型,江苏其林贝尔公司。

1.2 标准溶液配制

1.2.1 标准中间液

取混合标准溶液 400 μL ,用体积比为 8:2 的甲醇水溶液溶解并定容至 10 mL,配制成浓度为 200 ng/mL 的标准储备溶液, -18 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。

1.2.2 同位素内标工作液:

取1 mL内标混合液用体积比为8:2的甲醇水定容至10 mL,得内标工作液浓度为200 ng/mL, -18 °C下保存。

1.2.3 混合标准溶液系列:

取标准中间液5、10、50、250、500、2 500 μ L,加入250 μ L内标工作液,用体积比为8:2的甲醇水定容至10 mL得标准曲线浓度为0.1、0.2、1、5、10、50 ng/mL,标准曲线中全氟化合物的定量内标浓度为5.0 ng/mL。

1.3 样品采集与前处理

提取:称取约5 g试样置于50 mL具塞离心管中,加入25 μ L同位素内标工作液,混匀,加入20 mL乙腈,涡旋混匀30 min^[8],10 000 r/min离心10 min(离心半径104 mm),取上清液待净化。

净化:吸取上述上清液,通过HLB-P/HMR-Lipid SPE固相萃取柱,收集流出液约10 mL,加1.5 g氯化钠混匀震荡分层,10 000 r/min离心10 min(离心半径104 mm),取上层乙腈层4.0 mL氮吹吹干,0.2 mL甲醇水(8+2)复溶后10 000 r/min离心10 min(离心半径104 mm),取上清液供相色谱-串联质谱仪测定。

1.4 仪器条件

1.4.1 色谱条件

Waters ACQUITY Premier BEH C18 色谱柱(100 mm \times 2.1 mm,1.7 μ m);流动相:A相为含2 mmol/L 甲酸铵的水溶液,B相为甲醇;进样体积2 μ L;柱温40 °C;流速0.4 mL/min;梯度洗脱程序见表1。

表1 流动相及其梯度条件

Table 1 Mobile phase and its gradient conditions

时间/min	流动相A/%	流动相B/%	Curve
0	90	10	6
0.5	90	10	6
7	10	90	6
11	10	90	6
12	90	10	1

1.4.2 质谱条件

电喷雾离子源(Electrospray ionization,ESI);扫描方式:负离子模式;检测方式:多反应监测;碰撞气类型:氩气;毛细管电压2.5 kV;去溶剂温度450 °C;去溶剂流速1 100 L/Hr;锥孔流速150 L/Hr;雾化气压力7.0 bar;碰撞气流速0.15 mL/min。19种全氟化合物及内标的其他质谱参数见表2。

1.5 标准曲线绘制

按方法配制混合标准溶液系列,在上述色谱条件和质谱条件下绘制标准曲线,该曲线的纵坐标为被测组分定量离子内标校正后峰面积 y ,横坐标为对应的标准溶液系列浓度 x 。

1.6 数据处理

使用Masslynx软件(美国Waters公司)采集数据并积分、Origin 2021(美国Origin Lab公司)作图、Microsoft Excel 2010(美国微软公司)进行数据统计分析。

2 结果

2.1 质谱、色谱条件优化

本研究分析14种全氟羧酸和5种全氟磺酸类化合物,全氟羧酸类化合物带有 COO^- ,全氟磺酸类化合物带有 SO_3^- ,均难以质子化,故采用负离子多重反应检测模式分析目标物。在负离子模式下,全氟羧酸类化合物在一级质谱中生成准分子离子 $[\text{M-H}]^-$,在二级质谱中准分子离子丢失中性分子 CO_2 ,生成 $[\text{M-H-CO}_2]^-$,该碎片还可通过不同数量的C-C键断裂形成全氟烷基碎片 $[\text{C}_3\text{F}_7]^-$ 等。而全氟磺酸类化合物在一级质谱中生成准分子离子 $[\text{M-H}]^-$,在二级质谱中可以产生丰度较高的磺酸基碎片 $[\text{SO}_3]^-$,以及不同数量C-C键断裂形成的全氟磺酸基碎片 $[\cdot\text{C}_3\text{F}_6\text{-SO}_3]^-$ 等^[9]。基于以上信息,在Waters全氟化合物数据库的基础上优化各目标物的最佳电压,再对个别组分进行细致扫描,获得最优质谱参数^[10],具体见表2。

本方法对比了3种不同色谱柱(Waters ACQUITY Premier BEH C18, Waters CorTec UPLC C18, Waters ACQUITY UPLC HSS T3)对PFCs的出峰时间、峰形和响应程度的影响。3种色谱柱都可对19种目标化合物进行分离,峰形和响应程度无明显区别,其中Waters CorTec UPLC C18柱出峰时间在2.5~8.0 min, Waters ACQUITY Premier BEH C18柱出峰时间在3.1~8.4 min, Waters HSS T3柱出峰时间在3.5~8.5 min,综合考虑下选择中间出峰时间的Waters ACQUITY Premier BEH C18进行分析实验。同时对比2 mmol/L乙酸铵及2 mmol/L甲酸铵作为流动相的条件下各目标物的响应程度^[11],无明显改善,考虑流动相中缓冲盐对色谱柱的影响,最终选择2 mmol/L甲酸铵作为流动相。19种全氟化合物的提取离子流图如图1所示。

2.2 前处理条件优化

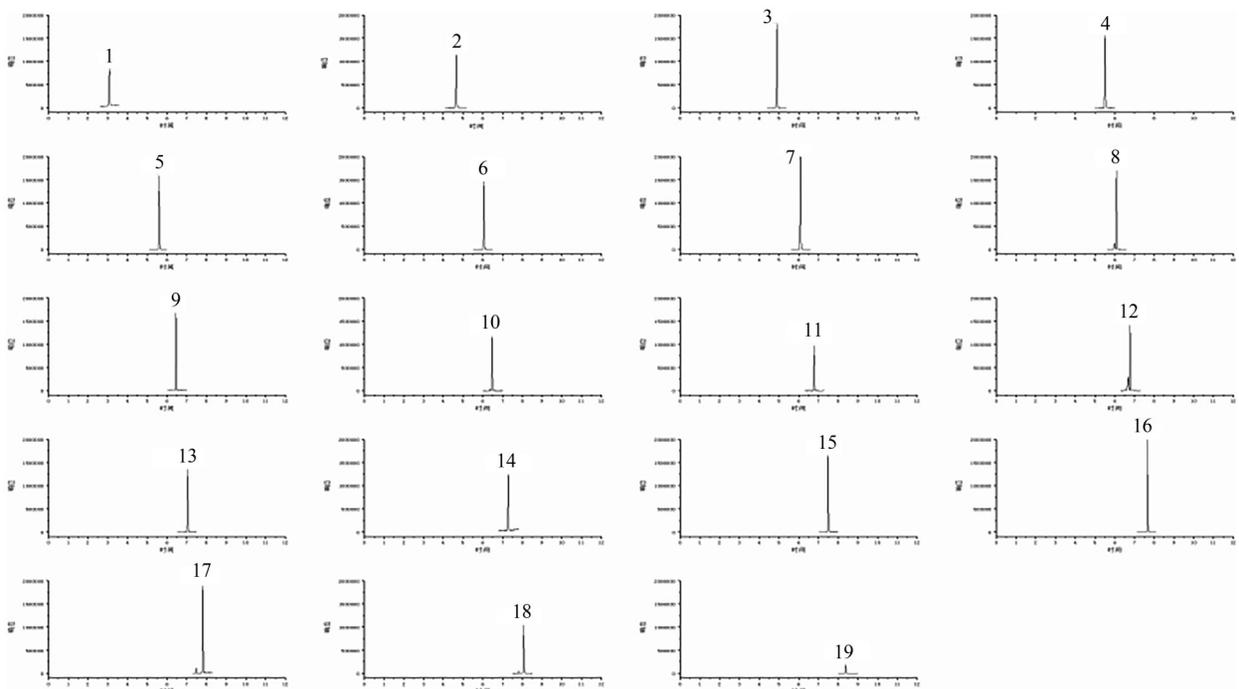
液态乳样品选择乙腈去除蛋白质,选用固相萃取柱去除脂质。本方法对比市面上已有的3种除脂小柱,分别为安捷伦EMR-Lipid固相柱、纳鸥HMR-Lipid单层小柱和纳鸥HLB-P/HMR-Lipid双层小柱。EMR柱需要纯水活化,上样需通过负压控制通过流速,操作复杂、步骤繁琐易引入额外本底,故首先排除。纳鸥除脂固相萃取柱可直接通过,双层柱与单层柱对比除脂效果更好,复溶液体更为澄

表2 目标化合物的质谱参数

Table 2 Mass spectrum parameters of target compounds

化合物	保留时间/min	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)	定量内标	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
PFBA	3.09	212.9	168.9*	¹³ C ₄ -PFBA	20	8
PFPeA	4.67	262.9	219.0*	¹³ C ₅ -PFPeA	20	9
PFBS	4.89	298.9	80.0*/99.0	¹³ C ₃ -PFBS	40	27/25
PFHxA	5.51	312.9	119.0/269.0*	¹³ C ₅ -PFHxA	20	17/8
PFPeS	5.60	348.9	80.1*/99.1	¹³ C ₃ -PFBS	10	30
PFHpA	6.05	362.9	169.0/319.0*	¹³ C ₄ -PFHpA	25	15/9
ADONA	6.09	376.9	85.0*/251.0	¹³ C ₄ -PFHpA	10	25/10
PFHxS	6.08	398.9	80.0*/99.0	¹³ C ₃ -PFHxS	40	35/32
PFOA	6.46	412.9	168.9/369.0*	¹³ C ₈ -PFOA	15	18/10
PFHPS	6.47	448.9	80.1*/99.1	¹³ C ₃ -PFHxS	15	35
PFNA	6.77	462.9	218.9/419.1*	¹³ C ₉ -PFNA	30	15/10
PFOS	6.78	498.9	80.0*/99.0	¹³ C ₈ -PFOS	40	43
PFDA	7.05	512.9	269.0/469.0*	¹³ C ₆ -PFDA	20	18/11
PFUdA	7.30	562.9	268.9/519.0*	¹³ C ₇ -PFUdA	30	18/10
PFDoA	7.49	612.9	168.9/569.0*	¹³ C ₂ -PFDoA	20	25/11
PFTTrDA	7.66	662.9	169.0/619.0*	¹³ C ₇ -PFUdA	20	28/15
PFTeDA	7.79	713.0	168.9/669.0*	¹³ C ₂ -PFTeDA	20	30/13
PFHxDA	8.07	812.9	169.1/768.9*	¹³ C ₂ -PFTeDA	40	36/15
PFODA	8.39	912.9	168.9*/218.9	¹³ C ₂ -PFTeDA	35	35/31
¹³ C ₄ -PFBA		216.9	172.0		20	8
¹³ C ₅ -PFPeA		267.9	223.0		20	9
¹³ C ₃ -PFBS		301.9	80.0		40	27
¹³ C ₅ -PFHxA		317.9	273.0		20	8
¹³ C ₄ -PFHpA		366.9	169.0/322.0		25	15/9
¹³ C ₃ -PFHxS		401.9	80.0/99.0		40	35/32
¹³ C ₈ -PFOA		421.0	376.0		15	10
¹³ C ₉ -PFNA		472.0	427.0		30	10
¹³ C ₈ -PFOS		506.9	80.0/99.0		40	43
¹³ C ₆ -PFDA		519.0	474.0		20	11
¹³ C ₇ -PFUdA		570.0	525.0		30	10
¹³ C ₂ -PFDoA		615.0	570.0		20	12
¹³ C ₇ -PFTeDA		715.0	670.0		20	13

注：*定量离子



注：1—PFBA；2—PFPeA；3—PFBS；4—PFHxA；5—PFPeS；6—PFHpA；7—ADONA；8—PFHxS；9—PFOA；10—PFHps；11—PFNA；12—PFOS；13—PFDA；14—PFUdA；15—PFDoA；16—PFTTrDA；17—PFTeDA；18—PFHxDA；19—PFODA

图1 混合标准溶液提取离子流图

Figure 1 Chromatogram of the ion flow of the mixed standard solution

清透明,本方法最终选用纳鸥 HLB-P/HMR-Lipid 双层小柱。

除此之外对比不同比例甲醇水作为复溶液体的提取效率,比例分别为纯水、20% 甲醇、50% 甲醇、80% 甲醇、纯甲醇。取浓度为 20 ng/mL 的混合标准溶液 50 μ L,加入 4 mL 乙腈混合均匀,氮气吹干后分别用上述 5 种溶剂复溶,进样,计算回收率。根据数据结果发现随着水相比比例的增大,长链全氟化合物的回收率出现明显降低,PFTrDA、PFTeDA、PFHxDA、PFODA 甚至难以检出。80% 甲醇作为复溶剂与使用纯甲醇时的回收率无明显区别。19 种目标化合物(具体对应见图 1)的提取效率见图 2。

实验过程中发现 PFBA、PFPeA、PFBS、PFHxA、PFPeS 在纯甲醇作为复溶剂进样量为 5 μ L 时存在溶剂效应。更换 80% 甲醇为复溶剂时,其他化合物的溶剂效应有所改善,但 PFBA 依旧存在前延峰的问题。当修改进样量为 2 μ L 时,峰对称性提高,形

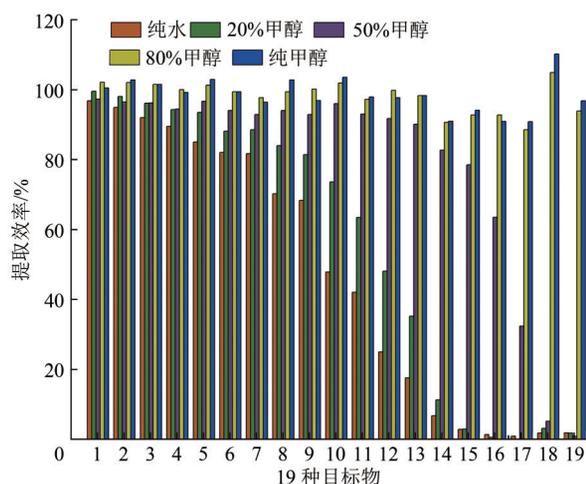
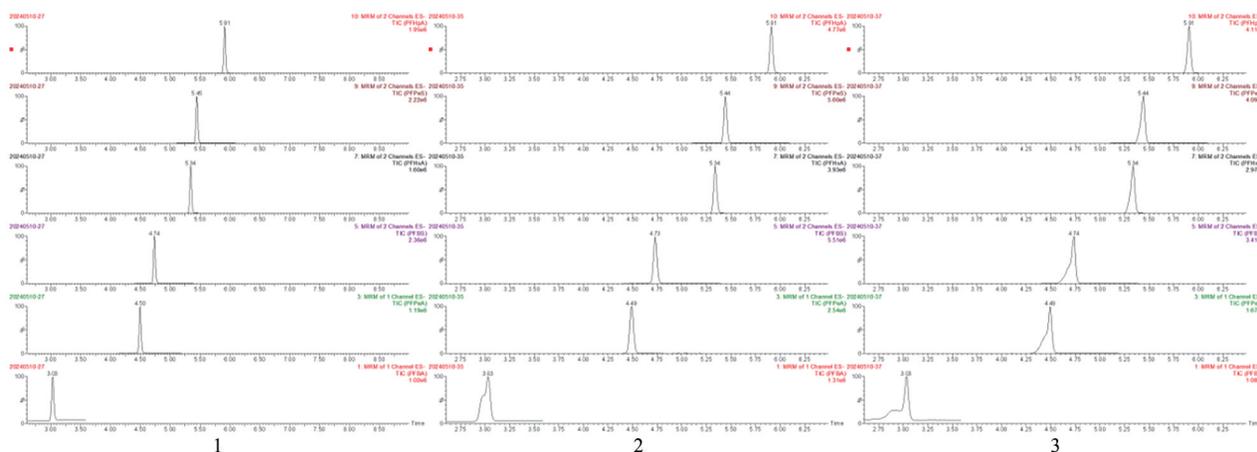


图2 不同溶剂提取效率

Figure 2 Extraction efficiency of different solvents

状尖锐。具体图谱见图 3(从上往下分别为 PFHpA、PFPeS、PFHxA、PFBS、PFPeA、PFBA)。综上所述,最终选择甲醇-水(8:2)作为复溶剂,进样量为 2 μ L。



注:1-复溶剂为80%甲醇,进样量为2 μ L;2-复溶剂为80%甲醇,进样量为5 μ L;3-复溶剂为100%甲醇,进样量为5 μ L。

图3 不同复溶剂、不同进样体积峰形图

Figure 3 Peak figure of different redissolved solvents and different injection volumes

2.3 方法学参数

2.3.1 标准曲线、检出限和定量限

按照上述优化条件,配制 PFCs 系列标准曲线进行线性范围的研究,19 种目标化合物的线性范围和相关系数如表 3 所示;以 3 倍信噪比确定检出限,10 倍信噪比确定定量限,具体见表 3。

2.3.2 精密度和回收试验

选择空白样品进行低、中、高 3 个浓度的加标实验,进行方法精密度和准确度的考察。在加标分别为 0.1、1、8 μ g/kg 水平下,每个加标水平测定 6 份样品平行,计算测定值、回收率和相对标准偏差。结果如表 4。

2.4 样品测定

在某大型超市购买 20 份液态生牛乳样品,按照 1.3 的方法处理进样,内标法定量。结果显示,

20 份样品中仅有 2 份检出较低浓度全氟丁酸 PFBA,浓度为 0.013 4 μ g/kg 和 0.024 2 μ g/kg。其他组分均未检出。

3 结论

本方法建立了液态乳中 19 种全氟化合物的分析方法,对方法的质谱条件、色谱条件及前处理方式进行对比考察^[12],选取最适宜条件,方法检出限为 0.01 μ g/kg,加标回收率为 73.8%~113.1%,相对标准偏差在 0.58%~4.75% 之间。对市售样品进行检测发现检出率较低,可能原因是样品量较小,且样品类型及来源比较单一^[13]。总体而言,本方法简单方便、灵敏度高,可用于液态乳中的 19 种 PFCs 的测定,同时满足大批量样品的检测需求,为监控市场样品的质量提供技术参考。

表3 19种全氟化合物的检出限、定量限、线性相关系数及线性方程

Table 3 Detection limits, quantitation limits, linear correlation coefficients and linear equations of 19 perfluorinated compounds

目标化合物	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	线性方程	相关系数/ r	检出限/($\mu\text{g/kg}$)	定量限/($\mu\text{g/kg}$)
PFBA	0.1~50	$y=0.150\ 4x-0.002\ 2$	0.999 8	0.007 6	0.025 3
PFPeA	0.1~50	$y=0.166\ 3x+0.002\ 7$	0.999 8	0.007 2	0.024 0
PFBS	0.1~50	$y=0.190\ 8x+0.001\ 6$	0.999 8	0.005 0	0.016 7
PFHxA	0.1~50	$y=0.172\ 4x+0.001\ 7$	0.999 7	0.005 0	0.016 7
PFPeS	0.1~50	$y=0.164\ 0x-0.000\ 1$	0.999 8	0.009 3	0.031 0
PFHpA	0.1~50	$y=0.189\ 0x+0.000\ 5$	0.999 8	0.009 5	0.031 7
ADONA	0.1~50	$y=0.325\ 4x+0.017\ 6$	0.998 9	0.007 2	0.024 0
PFHxS	0.1~50	$y=0.192\ 3x-0.000\ 2$	0.999 8	0.005 3	0.017 7
PFOA	0.1~50	$y=0.172\ 6x+0.007\ 8$	0.999 8	0.004 3	0.014 4
PFHpS	0.1~50	$y=0.134\ 2x-0.001\ 1$	0.099 96	0.009 5	0.031 7
PFNA	0.1~50	$y=0.169\ 0x+0.001\ 5$	0.999 8	0.008 5	0.028 4
PFOS	0.1~50	$y=0.175\ 9x-0.001\ 2$	0.999 9	0.008 7	0.029 0
PFDA	0.1~50	$y=0.186\ 3x-0.000\ 1$	0.999 8	0.006 0	0.020 0
PFUDA	0.1~50	$y=0.178\ 9x-0.000\ 1$	0.999 8	0.004 6	0.015 4
PFDoA	0.1~50	$y=0.154\ 9x+0.003\ 0$	0.999 8	0.007 5	0.025 0
PFTTrDA	0.1~50	$y=0.360\ 5x-0.020\ 5$	0.995 3	0.004 0	0.013 4
PFTeDA	0.1~50	$y=0.178\ 7x+0.001\ 7$	0.999 8	0.004 0	0.013 4
PFHxDA	0.1~50	$y=0.116\ 3x-0.001\ 3$	0.999 2	0.003 7	0.012 4
PFODA	0.1~50	$y=0.027\ 5x-0.001\ 3$	0.996 8	0.005 0	0.016 7

表4 液态乳中全氟化合物的加标回收率及相对标准偏差($n=6$)

Table 4 Recovery rates and relative standard deviations of perfluorinated compounds in liquid milk ($n=6$)

目标化合物	本底值/($\mu\text{g/kg}$)	加标量/($\mu\text{g/kg}$)	测定值/($\mu\text{g/kg}$)	回收率/%	相对标准偏差/%
PFBA	—	0.1	0.109 1	109.1	2.93
	—	1	0.987 9	98.8	2.97
	—	8	8.037 7	100.5	0.58
PFPeA	—	0.1	0.102 1	102.1	2.13
	—	1	0.986 1	98.6	2.31
	—	8	8.011 0	100.1	0.68
PFBS	—	0.1	0.105 9	105.9	2.43
	—	1	1.023 2	102.3	3.51
	—	8	8.176 5	102.2	0.64
PFHxA	—	0.1	0.102 9	102.9	1.78
	—	1	0.996 7	99.7	2.60
	—	8	8.032 4	100.4	0.88
PFPeS	—	0.1	0.099 0	99.0	3.48
	—	1	0.919 7	92.0	3.71
	—	8	7.439 3	93.0	1.13
PFHpA	—	0.1	0.104 4	104.1	3.37
	—	1	1.000 2	100.0	2.59
	—	8	8.075 9	100.9	0.96
ADONA	—	0.1	0.111 2	111.2	3.11
	—	1	1.108 0	110.8	3.72
	—	8	8.410 8	105.1	1.24
PFHxS	—	0.1	0.104 6	104.6	3.89
	—	1	0.998 2	99.8	2.54
	—	8	8.075 7	100.9	1.46
PFOA	—	0.1	0.107 3	107.3	2.58
	—	1	1.005 2	100.5	2.63
	—	8	8.075 1	100.9	0.92
PFHPS	—	0.1	0.113 1	113.1	2.79
	—	1	1.103 1	110.3	2.74
	—	8	8.728 2	109.1	1.81
PFNA	—	0.1	0.103 8	103.8	4.75
	—	1	0.991 8	99.2	2.39
	—	8	7.998 5	100.0	0.38
PFOS	—	0.1	0.107 4	107.4	2.61
	—	1	0.991 0	99.1	3.03
	—	8	7.985 5	99.8	1.28
PFDA	—	0.1	0.103 0	103.0	3.28
	—	1	0.971 0	97.1	2.73
	—	8	7.865 0	98.3	0.77

续表

目标化合物	本底值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率/%	相对标准偏差/%
PFUdA	—	0.1	0.101 9	101.9	2.97
	—	1	0.979 1	97.9	3.08
	—	8	7.931 1	99.1	1.93
PFDoA	—	0.1	0.106 4	106.4	3.09
	—	1	1.009 3	100.9	3.49
	—	8	8.086 0	101.1	1.20
PFTrDA	—	0.1	0.084 5	84.5	3.89
	—	1	0.737 6	73.8	2.17
	—	8	7.124 5	89.1	2.09
PFTeDA	—	0.1	0.105 6	105.6	3.77
	—	1	1.012 7	101.3	3.12
	—	8	7.384 4	99.8	1.37
PFHxDA	—	0.1	0.091 2	91.2	2.93
	—	1	0.855 8	85.6	3.28
	—	8	6.508 8	81.4	0.74
PFODA	—	0.1	0.079 2	79.2	4.22
	—	1	0.829 3	82.9	2.23
	—	8	7.198 1	90.0	2.43

注:—代表未检出

参考文献

- [1] ZOU D, LI P, YANG C, et al. Rapid determination of perfluorinated compounds in pork samples using a molecularly imprinted phenolic resin adsorbent in dispersive solid phase extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Analytical Chimica Acta*, 2022, 1226: 340271.
- [2] 张梅如, 姚嘉晖, 宋瑞, 等. 上海市徐汇区孕妇全氟化合物膳食暴露水平及其与围产期不良事件的关系[J]. *环境与职业医学*, 2023, 40(7): 796-804.
- ZHANG M R, YAO J H, SONG R, et al. Dietary exposure level of to perfluorinated compounds and its relationship with perinatal adverse events in pregnant women in Xuhui District of Shanghai [J]. *Journal of Environmental & Occupational Medicine*, 2019, 40(7): 796-804.
- [3] 陈海川, 曹文成, 刘小方, 等. 母乳中全氟及多氟烷基化合物污染水平及婴儿暴露风险评估[J]. *色谱*, 2024, 42(2): 211-216.
- CHEN H C, CAO W C, LIU X F, et al. Contamination levels of perfluorinated and polyfluoroalkyl compounds in breast milk and assessment of their exposure risk to infants[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2024, 42(2): 211-216.
- [4] TAKEDA K, SAITO T, SASAKI S, et al. Toxicity assessment of mixed exposure of nine perfluoroalkyl substances at concentrations relevant to daily intake[J]. *Toxics*, 2024, 12(1): 52.
- [5] 刘勋涛, 李春阳, 陈汐昂, 等. 全氟化合物控制政策、识别控制技术及其生态风险评估进展[J]. *农业环境科学学报*, 2023, 42(9): 1911-1927.
- LIU X T, LI C Y, CHEN X A, et al. Development progress of perfluorinated compounds in control policy, identification and control technology, and ecological risk assessment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(9): 1911-1927.
- [6] 赵源, 杨红菊, 温雅君, 等. 京郊典型河流农业用水中全氟化合物赋存特征、源解析及生态风险评估[J]. *农业资源与环境学报*, 2024, 41(2): 392-400.
- ZHAO Y, YANG H J, WEN Y J, et al. Characteristics, sources, and risk assessment of perfluorinated compounds in agricultural water of typical rivers in suburban Beijing [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2024, 9(2): 392-400.
- [7] 苏传友, 郑楠, 李松励, 等. 乳中全氟化合物的检测方法研究进展[J]. *中国乳品工业*, 2018, 46(12): 29-33.
- SU C Y, ZHENG N, LI S L, et al. Research advance of determination for perfluorinated compounds in milk [J]. *China Dairy Industry*, 2018, 46(12): 29-33.
- [8] YOUNG W M, SOUTH P, BEGLEY T H, et al. Determination of perfluorochemicals in cow's milk using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(7): 1652-1658.
- [9] 李春梅, 岳宁, 周杰, 等. 基于超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱技术研究全氟化合物质谱裂解规律[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(22): 8380-8386.
- LI C M, YUE N, ZHOU J, et al. Study on mass spectroscopic fragmentation pathway of perfluorinated compounds using ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(22): 8380-8386.
- [10] 王溪, 孙晨, 韦娟, 等. 基于EMR-Lipid净化的鱼肉中多种有机磷阻燃剂超高效液相色谱-串联质谱分析法[J]. *卫生研究*, 2022, 51(6): 1002-1010.
- WANG X, SUN C, WEI J, et al. Analytical method of organophosphorus flame retardants in fish by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on EMR-Lipid purification [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2019, 51(6): 1002-1010.
- [11] 史丽, 王兴, 杨艳, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱检测污水中14种全氟化合物[J]. *化学研究与应用*, 2024, 36(3): 647-654.
- SHI L, WANG X, YANG Y, et al. Detection of 14 perfluorinated compounds in waste water based on solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chemical Research and Application*, 2018, 36(3): 647-654.
- [12] ZHANG M, LI J, ZHANG C, et al. In-situ synthesis of fluorinated magnetic covalent organic frameworks for fluorinated

magnetic solid-phase extraction of ultratrace perfluorinated compounds from milk [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1615: 460773.
[13] 彭涛. 牛肉、牛肝、牛奶中全氟烷基物质残留水平调查[D]. 北

京: 中国检验检疫科学研究院, 2019.
PENG T. Investigation on residual levels of perfluoroalkyl substances in beef, beef liver and milk [D]. Beijing: Chinese Academy of Inspection and Quarantine, 2019.

《中国食品卫生杂志》顾问及第五届编委会名单

顾问: 陈君石、黄璐琦、江桂斌、李林、沈建忠、吴清平、Jianghong Meng(美国)、Patrick Wall(爱尔兰)、Samuel Godefroy(加拿大)、Gerald Moy(美国)、Paul Brent(澳大利亚)、Marta Hugas(比利时)、Yukikko Yamada(日本)、Tom Heilandt(德国)、Andreas Hensel(德国)、Christopher Elliott(英国)、Christine Nelleman(丹麦)

主任委员: 卢江

副主任委员: 王竹天、李宁、孙长颢、王涛、谢剑炜、应浩、丁钢强、张峰、张永慧

主编: 吴永宁

编委(按姓氏笔画排序)

丁钢强(中国疾病预防控制中心营养与健康所)

于洲(国家食品安全风险评估中心)

于维森(青岛市疾病预防控制中心)

马宁(国家食品安全风险评估中心)

马会来(中国疾病预防控制中心)

马群飞(福建省疾病预防控制中心)

王君(国家食品安全风险评估中心)

王茵(浙江省医学科学院)

王涛(浙江清华长三角研究院)

王硕(南开大学医学院)

王慧(上海交通大学公共卫生学院)

王永芳(国家卫生健康委员会卫生健康监督中心)

王竹天(国家食品安全风险评估中心)

王松雪(国家粮食和物资储备局科学研究院)

王晓英(中国动物疫病预防控制中心)

计融(国家食品安全风险评估中心)

邓小玲(广东省疾病预防控制中心)

卢江(国家食品安全风险评估中心)

匡华(江南大学食品学院)

朱心强(浙江大学医学院)

刘弘(上海市疾病预防控制中心)

刘长青(河北省疾病预防控制中心)

刘成伟(江西省疾病预防控制中心)

刘兆平(国家食品安全风险评估中心)

刘守钦(济南市疾病预防控制中心)

刘烈刚(华中科技大学公共卫生学院)

刘爱东(国家食品安全风险评估中心)

孙长颢(哈尔滨医科大学)

李宁(国家食品安全风险评估中心)

应浩(中国科学院上海营养与健康所)

张丁(河南省疾病预防控制中心)

张峰(中国检验检疫科学研究院)

张卫兵(南通市疾病预防控制中心)

张立实(四川大学华西公共卫生学院)

张永慧(广东省疾病预防控制中心)

张旭东(国家卫生健康委员会医院管理研究所)

张剑峰(黑龙江省疾病预防控制中心)

张朝晖(中国海关科学技术研究中心)

张惠媛(中国海关科学技术研究中心)

张遵真(四川大学华西公共卫生学院)

陈波(湖南师范大学化学化工学院)

陈颖(中国检验检疫科学研究院)

陈卫东(广东省市场监督管理局)

邵兵(北京市疾病预防控制中心)

武爱波(中国科学院上海营养与健康所)

赵舰(重庆市疾病预防控制中心)

赵云峰(国家食品安全风险评估中心)

赵贵明(中国检验检疫科学研究院)

钟凯(科信食品与营养信息交流中心)

姜毓君(东北农业大学食品学院)

聂俊雄(常德市疾病预防控制中心)

贾旭东(国家食品安全风险评估中心)

徐娇(国家食品安全风险评估中心)

徐海滨(国家食品安全风险评估中心)

高志贤(军事科学院军事医学研究院)

郭云昌(国家食品安全风险评估中心)

郭丽霞(国家食品安全风险评估中心)

唐振柱(广西壮族自治区疾病预防控制中心)

(下转第1400页)