

# 啤酒和葡萄酒中 43 种 PFAS 的测定

使用 Agilent Captiva EMR PFAS Food I 通过式净化和 LC/MS/MS 检测

## 作者

Limian Zhao  
安捷伦科技有限公司

## 摘要

本应用简报介绍了啤酒和葡萄酒中 43 种全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 多组分分析方法开发与验证。该方法首先进行溶剂萃取，随后使用 Agilent Captiva EMR PFAS Food I 小柱进行增强型基质去除 (EMR) 混合模式通过式净化，最后进行 LC/MS/MS 检测。方法核心优势包括：精简高效的样品前处理、采用 Agilent 1290 Infinity III Hybrid Multisampler 的 FEED 进样模式直接进样、高灵敏度 LC/MS/MS 检测，以及使用纯标样校准曲线实现可靠定量。根据 AOAC 标准方法性能要求 (SMPR) 2023.003 对该方法进行了验证。

## 前言

近年来，食品中 PFAS 残留检测越来越受关注。2023 年 4 月，欧盟委员会 (EC) 针对各类食品中的四种 PFAS 化合物实施了相关监管规定，包括：PFOS、PFOA、PFNA 和 PFHxS<sup>[1]</sup>。2023 年 11 月，AOAC 发布了 SMPR 2023.003，规定了 11 类食品中 30 种 PFAS 化合物的检测性能要求<sup>[2]</sup>。尽管酒精饮料尚未纳入欧盟委员会法规或 AOAC SMPR 指南的监管范围，但针对这类产品（尤其是葡萄酒和啤酒）的 PFAS 检测需求增长迅速<sup>[3,4]</sup>。已有研究表明，葡萄酒和啤酒中的 PFAS 污染，与生产过程中使用的市政供水水质及产区地理位置密切相关。在水源受到严重 PFAS 污染的地区生产的饮料，PFAS 残留水平往往更高。

酒精饮料虽不属于复杂样品基质，但因主要成分为酒精，仍被认为是一类独特的基质。这类饮料的酒精含量从 3% 到 50% 以上不等，给 QuEChERS 和固相萃取 (SPE) 等常用样品提取技术带来了挑战。具体而言，高浓度的酒精会阻碍 QuEChERS 萃取过程中盐析分层步骤的高效相分离。此外，在基于 SPE 的方法中，样品基质中的酒精还会增加上样过程中分析物穿透的风险。考虑到这类基质相对简单，可考虑采用直接“稀释-上样”法。然而，样品中的各种添加剂（如糖、酸、香精、防腐剂、乳化剂、色素，乃至蛋白质）可能会降低 LC/MS/MS 仪器的稳健性、洁净度和长期耐用性。

为解决上述难题，本研究开发了一种用于分析酒精饮料中 PFAS 的直接溶剂萃取法。首先使用酸化乙腈 (ACN) 萃取样品，然后进行离心。不过，通过这种方法获得的粗提物可能比 QuEChERS 萃取法获得的粗提物含有更多的基质共萃取物，在后续步骤中需要进行更强效的 EMR 净化处理。之前的研究已证实，使用 Captiva EMR PFAS Food I 进行 EMR 混合模式通过式净化能够对新鲜植物基质（如新鲜果蔬、果汁<sup>[5]</sup> 及婴幼儿食品<sup>[6]</sup>）实现轻松、高效的基质净化。本研究进一步优化了基质净化流程，采用柱床质量提升至 680 mg 的 EMR PFAS Food I 小柱，从而增强对酒精饮料样品的净化能力。

此外，通过整合 Agilent 1290 Infinity III Hybrid Multisampler，借助其 FEED 进样模式进一步优化了仪器方法，可直接大体积进样含高比例乙腈的最终样品提取物。这一改进省去了干燥和复溶步骤，同时仍能满足规定的定量限 (LOQ) 要求。改进后的方案不仅简化了整体工作流程，而且将样品前处理时间缩短了约 30%–50%。

## 实验部分

### 化学品与试剂

天然 PFAS 和同位素标记内标 (ISTD) 溶液购自 Wellington Laboratories (Ontario, CA, U.S.)。甲醇 (MeOH)、乙腈 (ACN) 和异丙醇 (IPA) 购自 VWR (Randor, PA, U.S.)。乙酸 (AA) 和乙酸铵购自 Millipore Sigma (Burlington, MA, U.S.)。

### 溶液与标准品

用甲醇稀释相应的储备液，制备天然 PFAS 和 ISTD 加标溶液。天然 PFAS 加标溶液 I 以甲醇为溶剂配制，各组分浓度如下：第一组分析物（25 种化合物）浓度为 25 ng/mL；第二组分析物（5 种化合物）浓度为 50 ng/mL；第三组分析物（8 种化合物）浓度为 100 ng/mL；3:3 FTCA 浓度为 125 ng/mL；第四组分析物（2 种化合物）浓度为 250 ng/mL；第五组分析物（2 种化合物）浓度为 625 ng/mL。天然 PFAS 加标溶液 II 由天然 PFAS 加标溶液 I 经甲醇稀释 25 倍制得。

ISTD 加标溶液 I 和 II 分别用甲醇将 Wellington MPFAC-HIF-ES 储备溶液稀释 5 倍和 25 倍制得。

使用天然 PFAS 加标溶液 I 和 II 以及 ISTD 加标溶液 II，按照表 1 中的详细说明，用含有 1% 乙酸的 3:1 乙腈/水混合溶液稀释，制备纯校准曲线标准溶液。

所有校准标样和 ISTD 溶液均于 4 °C 冰箱中冷藏保存。使用前将溶液恢复至室温，并充分涡旋混匀。

所有标样均于 4 °C 保存，并在两周内使用。在进行常规校准标样分析时，将各标准溶液取部分分别转移到带有聚丙烯 (PP) 内插管的样品瓶中，用于仪器进样。进样前，必须对内插管中的样品进行涡旋振荡，以消除气泡，避免在 LC/MS/MS 分析中出现进样误差。

表 1. 配制纯校准曲线标准溶液

校准标样 (STD)	天然加标溶液	天然加标溶液体积 (μL)	ISTD 加标溶液 II 体积 (μL)	ISTD 浓度 (ng/mL)	稀释液 (μL)	浓度 (ng/mL)					
						G1	G2	G3	3:3 FTCA	G4	G6
校准 STD 10	I	80	10	0.1	910	2	4	8	10	20	50
校准 STD 9	I	40	10	0.1	950	1	2	4	5	10	25
校准 STD 8	I	20	10	0.1	970	0.5	1	2	2.5	5	12.5
校准 STD 7	I	10	10	0.1	980	0.25	0.5	1	1.25	2.5	6.25
校准 STD 6	I	4	10	0.1	986	0.1	0.2	0.4	0.5	1	2.5
校准 STD 5	II	50	10	0.1	940	0.05	0.1	0.2	0.25	0.5	1.25
校准 STD 4	II	25	10	0.1	965	0.025	0.05	0.1	0.125	0.25	0.625
校准 STD 3	II	10	10	0.1	980	0.01	0.02	0.04	0.05	0.1	0.25
校准 STD 2	II	5	10	0.1	985	0.005	0.01	0.02	0.025	0.05	0.125
校准 STD 1	II	2.5	10	0.1	987.5	0.0025	0.005	0.01	0.0125	0.025	0.0625
第一组分析物	PFHxA, PFBS, PFHpA, PFPeS, PFHxS, PFOA, PFNA, PFHpS, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTDA, PFOS, PFNS, PFDS, PFUnDS, PFDoS, PFTrDS, PFOSA, 10:2 FTS, N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA										
第二组分析物	PFPeA, PFMPA, PFMBA, NFDHA, PFEESA										
第三组分析物	PFBA, HFPO-DA, 4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS, DONA, 9Cl-PF3ONS, 11Cl-PF3OUds										
第四组分析物	N-MeFOSE, N-EtFOSE										
第五组分析物	5:3 FTCA, 7:3 FTCA										

将 10 mL 冰乙酸加入 990 mL 乙腈中，制得含 1% 乙酸的乙腈萃取溶剂，室温保存。将三份萃取溶剂与一份 MilliQ 水混合，制备 3:1 乙腈/水稀释液。LC/MS/MS 分析的流动相 A 为 5 mM 乙酸铵 (NH<sub>4</sub>OAc) 水溶液，流动相 B 为乙腈。针头清洗溶剂包括 IPA、MilliQ 水和乙腈。

### 仪器与材料

使用包括 Agilent 1290 Infinity II 高速泵 (G7120A)、Agilent 1290 Infinity III Multisampler (G7137B) 和 Agilent 1290 Infinity II 大容量柱温箱 (G7116B) 的 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统开展本研究。该液相色谱系统与配备安捷伦喷射流 iFunnel 电喷雾离子源的 Agilent 6495D 三重四极杆液质联用 (LC/TQ) 系统联用。数据采集和分析采用 Agilent MassHunter 工作站软件进行。

用于样品前处理的其他仪器包括：

- Centra CL3R 离心机 (Thermo IEC, MA, U.S.)
- Geno/Grinder (Metuchen, NJ, U.S.)
- Multi Reax 试管振荡器 (Heidolph, Schwabach, Germany)
- 移液管和重复用移液器 (Eppendorf, NY, U.S.)
- 安捷伦正压 48 孔处理装置 (PPM-48; 部件号 5191-4101)
- 超声清洗池 (VWR, PA, U.S.)

使用 Agilent InfinityLab 无 PFC HPLC 转换工具包 (部件号 5004-0006) 对 1290 Infinity II 液相色谱系统进行了改进，该工具包中包括 InfinityLab PFC 延迟柱 (4.6 × 30 mm; 部件号 5062-8100)，用于尽可能降低背景 PFAS 污染。色谱分离采用 Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 色谱柱 (95 Å, 2.1 × 100 mm, 1.8 μm; 部件号 959758-902)，最高耐压 1200 bar。同时采用 Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 保护柱 (2.1 × 5 mm, 1.8 μm; 部件号 821725-901) 来保护分析柱，以延长其使用寿命。

所用样品前处理及其他安捷伦消耗品包括：

- Bond Elut QuEChERS EN 萃取试剂盒，EN 15662 方法，缓冲盐，陶瓷均质子 (部件号 5982-5650CH)
- Captiva EMR PFAS Food I 小柱，6 mL，680 mg (部件号 5610-2231)
- PP 卡口盖和样品瓶，1 mL (部件号 5182-0567 和 5182-0542)
- PP 螺口盖型样品瓶和瓶盖，2 mL (部件号 5191-8121 和 5191-8151)
- 试管和管盖，50 mL，50/包 (部件号 5610-2049)
- 试管和管盖，15 mL，100/包 (部件号 5610-2039)

研究中使用的所有消耗品均经过测试和验证，确保 PFAS 残留符合要求。

## LC/MS/MS 仪器条件

表 2 列出了 LC 泵条件。

表 2. 用于 LC/MS/MS 的液相色谱泵条件

参数	设置			
流动相 A	5 mM NH <sub>4</sub> OAc 水溶液			
流动相 B	乙腈			
梯度	时间 (min)	A%	B%	流速 (mL/min)
	0.00	90	10	0.400
	2.00	70	30	0.400
	8.50	55	45	0.400
	11.50	25	75	0.400
13.25	0	100	0.460	
停止时间	15.50 min			
后运行时间	2.5 min			

表 3 列出了 LC Multisampler 进样设置。

表 3. 用于 LC/MS/MS 的 LC Multisampler 程序

参数	设置			
FEED 进样	进样模式: FEED			
	进样量: 12.50 µL 注入速度: 自适应, 10% 泵流速 冲洗模式: 自动			
进样流路清洗	内部清洗模式: 增强 外部清洗模式: 增强			
	步骤	任务	溶液	持续时间/体积
	吸取样品			
	1	外部清洗	S1 = ACN	10 s
	2	外部清洗	S3 = 1:1 ACN/IPA	10 s
	进样			
	1	内部清洗	S2 = 90:10 MPA/MPB	150 µL
	2	内部清洗	S2 = 90:10 MPA/MPB	150 µL
	3	针座清洗	S1 = ACN	150 µL
	4	针座清洗	S3 = 1:1 ACN/IPA	150 µL
5	再平衡	S2 = 90:10 MPA/MPB		

## 质谱仪喷射流电喷雾离子源设置

电喷雾离子源设置如下: 干燥气 200 °C, 18 L/min; 鞘气 300 °C, 11 L/min; 雾化器气体 15 psi; 毛细管电压 2500 V (负离子); 喷嘴电压 0 V (负离子)。采用负离子模式, 碎裂电压恒定设置为 166 V。所有化合物均采用 iFunnel 标准模式。PFAS 目标物和 ISTDs 的 MS 采集条件来自适用于 LC/TQ 的 PFAS MRM 数据库 (G1736AA)。

## 样品前处理流程

根据受欢迎程度、酒精含量和基质复杂性, 本研究选择了六种酒精饮料进行方法验证。所选饮料包括果啤 (酒精度 3.2%)、淡啤 (酒精度 4.2%)、牛奶世涛黑啤 (酒精度 6%)、白葡萄酒 (酒精度 11.5%)、红葡萄酒 (酒精度 13.5%) 和玛格丽特鸡尾酒 (酒精度 13.9%)。所有样品均购自当地酒类零售店。为了尽可能降低样品前处理过程中的起泡现象, 所有饮料在开瓶前均于冰箱中预冷 1 至 2 小时。

将每种酒精饮料样品精确称取 2 g, 转移至 15 mL 聚丙烯管中。向所有预加标质控 (QC) 样品中适量加入 PFAS 标准品与 ISTDs, 基质空白 (MBs) 则仅加入 ISTDs。对于程序空白样 (PBs), 则使用 2 g 添加了 ISTDs 的水溶液。选择淡啤和红葡萄酒, 设置四个预加标浓度水平, 用于全面验证; 其余酒类饮料则仅设置两个较低的加标浓度水平, 用于交叉验证。

表 4 汇总了使用天然 PFAS 加标溶液 I 和 II 以及 ISTD 加标溶液 I 对预加标 QC 样品进行加标的详细信息。根据样品前处理方案, 所有样品均进行了四倍稀释。因此, QC 样品的加标浓度需同时考虑稀释倍数和目标 LOQs 来计算。为保证采用前期建立的校准曲线实现准确定量, 最终样品提取物中的 ISTD 理论浓度需严格控制在 0.1 ng/mL, 与校准标样中的浓度保持一致。

表 4. 基质匹配预加标 QC 样品和基质空白样品制备，用于验证和交叉验证批次

淡啤和红葡萄酒：预加标以进行全面验证								
预加标样品	基质样品 (mL)	天然 PFAS 加标溶液	加标体积 (μL)	天然浓度 (ng/mL)*		ISTD 加标 I 体积 (μL)	ISTD 浓度 (ng/mL)**	
				样品中	最终提取物中		样品中	最终提取物中
MB	2	--	--	--	--	16	0.4	0.1
QC 1		天然 PFAS 加标 II	20	0.01	0.0025			
QC 2			80	0.04	0.01			
QC 3		天然 PFAS 加标 I	8	0.1	0.025			
QC 4			32	0.4	0.1			
其他五种酒精饮料：预加标以进行交叉验证								
零点	2	--	--	--	--	16	0.4	0.1
QC 1		天然 PFAS 加标 II	20	0.01	0.0025			
QC 2			80	0.04	0.01			

\*天然 PFAS 浓度以第一组为基准，其余分析物浓度按比例增加。有关其他分析物浓度的计算，请参阅表 1，其数值依据各组间相对比例确定。

\*\*ISTD 浓度以原始储备液中浓度最低的化合物为基准，其余 ISTD 化合物的浓度则按比例增加。

加标完成后，将所有样品涡旋 3 分钟以达到平衡状态。随后，按照图 1 所示流程进行样品萃取操作。

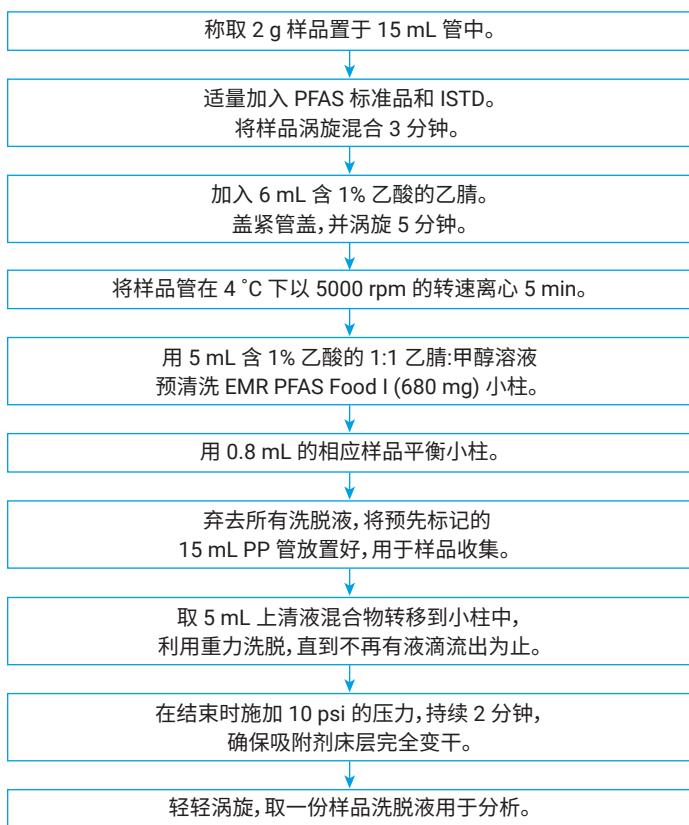


图 1. 采用酸化乙腈萃取，随后使用 Agilent Captiva EMR PFAS Food I (680 mg) 小柱进行 EMR 混合模式通过式净化的样品前处理流程

## 结果与讨论

### 有效消除液相色谱 (LC) 溶剂效应

在 LC/MS/MS 分析中，用于溶解样品的溶剂会对液相色谱中的分析物峰形和分离度产生显著影响，特别是对于早期洗脱的分析物。当样品溶剂的强度高于流动相时，可能会导致峰变形—表现为峰不对称、峰分裂、峰前伸和峰拖尾。这种现象在液相色谱中通常被称为溶剂效应。在反相液相色谱中，强溶剂通常含有较高比例的有机溶剂（例如乙腈、甲醇），而弱溶剂则以水相为主。溶剂效应会影响色谱分离质量，进而影响定性和定量分析的准确性和可靠性。

针对该问题，可以采用离线或在线缓解策略：

- 离线方法包括通过干燥和复溶步骤进行溶剂置换，或用水或水性缓冲液进行稀释。然而，这些步骤会增加前处理时间，存在分析物损失和污染风险，还可能降低方法灵敏度
- 在线方法，例如使用传统的 Multisampler 进行夹层进样或使用 Hybrid Multisampler 进行 FEED 进样，提供了一种更便捷的解决方案。在线方法能够用水（夹层进样）或流动相 A（FEED 进样）进行在线稀释，从而可以直接进样溶解在高比例有机溶剂中的样品。这两种方式均可有效消除溶剂效应，同时保持良好的峰形与分离度

样品前处理后的最终提取物通常溶解在高比例有机溶剂中，采用在线方法可以直接进样分析这些提取物，简化后处理流程，并将前处理时间缩短 30%–50%。与夹层进样相比，FEED 进样可在强溶剂（如乙腈）条件下进样更大体积 (> 10  $\mu\text{L}$ ) 的样品，同时保持良好的色谱性能。因此，该技术有望省去样品浓缩步骤，直接满足方法 LOQs 要求。

与传统的夹层进样相比，FEED 进样程序的另一优势是操作更简便。夹层进样需使用样品盘上的小型样品瓶（如 2 mL）盛装弱溶剂，每个稀释液瓶中的稀释液可支持的进样次数有限——通常每个稀释液瓶最多只能支持 10 次进样。因此，当批次进样超过 10 次时，往往需要建立多个方法以适配样品盘上不同位置的稀释液瓶。使用 Hybrid Multisampler 的 FEED 进样模式可以避免上述问题，大批次进样均可采用统一的方法，从而简化工作流程并提高操作效率。

图 2 对比了采用不同进样程序，对溶解于 90:10 乙腈/水中的 PFAS 纯标准品进行进样分析所得的色谱图。在无在线稀释的传统流通式进样模式下，进样 5  $\mu\text{L}$  溶于强溶剂的标样，超过 50% 的分析物色谱性能较差（图 2A）。采用标准 Multisampler 执行夹层进样程序时，溶剂效应得到缓解，5  $\mu\text{L}$  进样量下所有分析物均获得了可接受的峰形。然而，将进样量增加到 10  $\mu\text{L}$  时，在早洗脱保留时间窗口内洗脱的约 20% 的分析物出现明显的峰变形（图 2B）。相比之下，使用 Hybrid Multisampler 的 FEED 进样程序，在 10  $\mu\text{L}$  进样量下，所有分析物均获得了对称、完整的出色峰形（图 2C）。尽管前两个洗脱的分析物峰宽略有增加，但峰形仍符合要求。图 2 右侧两幅示意图分别展示了传统流通式进样与 FEED 进样的流路。

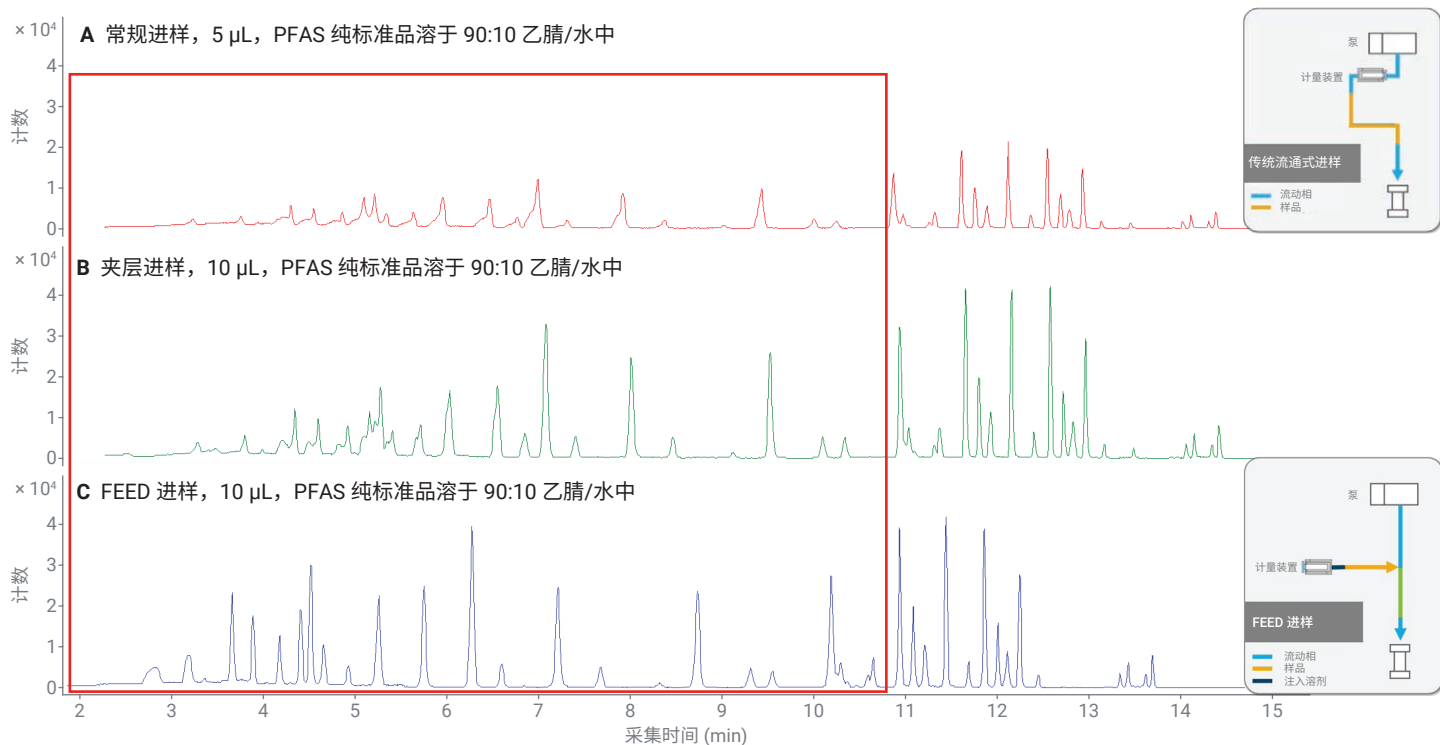


图 2. 采用不同进样程序，对溶解于 90:10 乙腈/水中的 PFAS 纯标准品进行进样分析所得的 MRM 色谱图：(A) 使用常规 Multisampler 的传统进样，进样量为 5  $\mu\text{L}$ ；(B) 使用常规 Multisampler 的夹层进样程序，进样量为 10  $\mu\text{L}$ ；(C) 使用 Hybrid Multisampler 的 FEED 进样程序，进样量为 10  $\mu\text{L}$

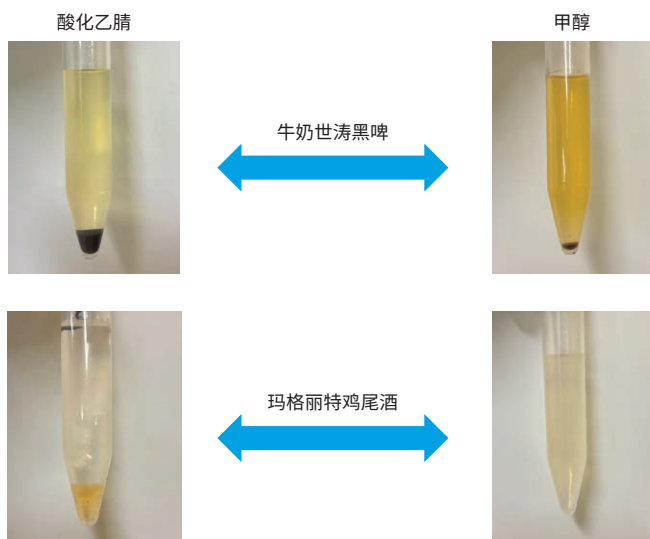
### 样品前处理流程

本方法未沿用之前方法中的 QuEChERS 萃取<sup>[5,6]</sup>，而是针对酒类样品基质的独特性质，对其采用直接溶剂萃取。本研究对常用的 PFAS 萃取溶剂（酸化乙腈和甲醇）进行了评估。

结果表明，酸化乙腈（乙腈:样品 3:1）可提供更高的分析物回收率和更纯净的粗提物。图 3A 比较了酸化乙腈和甲醇对两种具有挑战性的基质（牛奶世涛黑啤和玛格丽特鸡尾酒）的萃取性能。使用酸化乙腈时，样品混合物经离心后可清晰分为两层：上层为均质粗提物，下层则为糖类、乳化剂和蛋白质等基质干扰物。相比之下，甲醇萃取几乎无明显相分离现象，表明粗提物中溶解了更多基质干扰物质。基于上述结果，本方法最终选用酸化乙腈作为萃取溶剂。

后续的基质净化步骤较为简单。取 5 mL 上清液直接上样至 Captiva EMR PFAS Food I 小柱 (680 mg) 进行通过式净化。使用更高质量的柱床旨在提高基质去除效率，因为通过直接溶剂萃取获得的粗提物通常比通过 QuEChERS 萃取获得的粗提物含有更多的基质共萃取物。图 3B 展示了对红葡萄酒粗提物的基质净化效果。经过 EMR 混合模式净化后，原本呈深红色的浑浊粗提物变为透明无色的溶液。

#### A 样品萃取



#### B 基质净化

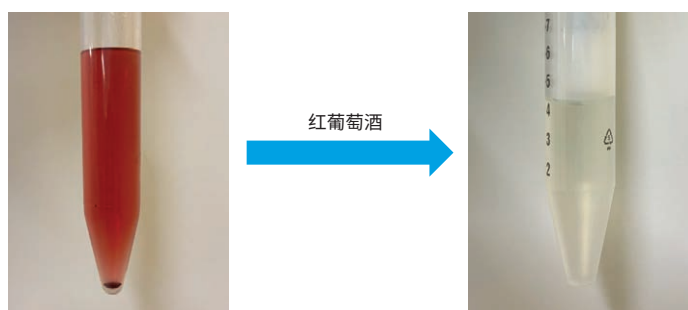


图 3. (A) 比较使用酸化乙腈（左）和甲醇（右）对牛奶世涛和玛格丽特进行溶剂萃取的性能。(B) 使用 Agilent Captiva EMR PFAS Food I 通过式净化对红葡萄酒进行基质净化

## 方法验证

**基质空白适用性与方法 LOQs:** PFAS 分析面临的主要挑战之一是基质空白 (MB) 的适用性, 因为在许多 MBs 中都能检测到 PFAS 残留。在测试的酒精饮料基质中, 均存在不同程度的 PFAS 背景污染。这主要是由于该分析方法具备超低检出限, 同时 PFAS 在环境中广泛存在。与其他食品基质不同, 酒精饮料中的 PFAS 污染以极性更强的短链物质为主, 如 PFBA、PFPeA 和 PFHxA。

方法 LOQ 定义为满足所有可接受标准的最低实验 QC 加标水平。这些标准包括目标物定性参数, 如保留时间、信噪比和定量离子与定性离子比值, 以及可接受的回收率和重复性。对于满足适用性要求的基质, 即 MB 中检测到的任何分析物浓度均低于实验 LOQ 的 30%, 直接将实验 LOQ 报告为方法 LOQ。但若 MBs 中检出的 PFAS 浓度超出实验 LOQs 的可接受阈值, 则方法 LOQ 依据下一个满足所有验证要求且低于 SMPR 规定 LOQ 的实验 QC 浓度水平确定。若所有已验证的实验 QC 水平均无法满足规定 LOQ 要求, 则根据 7 份 MBs 测定结果的标准偏差 (SD), 按公式 1 计算方法 LOQs。

$$\text{公式 1. } LOQ_{\text{cal}} = SD_{\text{MBs}} \times 10$$

式中,  $LOQ_{\text{cal}}$  是根据 MBs 中 PFAS 的检测结果计算出的 LOQ,  $SD_{\text{MBs}}$  是七份 MB 重复样中检测到的 PFAS 浓度的标准偏差。

表 5 汇总了所有六种酒精饮料的基质空白检测结果、最终报告的 LOQs (包括实验测定值与计算值), 以及 AOAC SMPR 针对各 PFAS 目标物规定的 LOQ 要求。基质空白中检出的 PFAS 均通过保留时间与定性离子比标准进行了确认。本研究引用的 LOQ 要求, 参照 AOAC SMPR 中最相关的食品类别——水果、蔬菜及饮料<sup>[2]</sup>。

研究表明, 该方法具备良好的选择性与适用性, 可满足六种酒精饮料中所有分析物的 LOQ 要求。由于基质空白中的检测结果较高, 红葡萄酒和牛奶世涛黑啤中的 PFBA 以及牛奶世涛黑啤中的 PFOA 均报告计算的 LOQs。对于 AOAC SMPR 指南未涵盖的分析物, 暂无规定的 LOQs 要求。

表 5. 啤酒和葡萄酒的基质空白 PFAS 检出情况、报告的 LOQs (包括实验测定值与计算值) 以及各 PFAS 分析物的规定 LOQs。所有数值均以  $\mu\text{g}/\text{kg}$  为单位

	果啤		淡啤		牛奶世涛黑啤		红葡萄酒		白葡萄酒		玛格丽特鸡尾酒		AOAC SMPR 规定的 LOQ
	MB	报告的 LOQ	MB	报告的 LOQ	MB	报告的 LOQ	MB	报告的 LOQ	MB	报告的 LOQ	MB	报告的 LOQ	
PFBA	0.021	0.16	0.002	0.04	0.067	0.054	0.122	0.34	0.037	0.16	ND	0.04	$\leq 1$
PFMPA	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	NA
3-3 FTCA	ND	0.05	ND	0.05	ND	0.05	ND	0.05	ND	0.05	ND	0.05	NA
PFPeA	0.016	0.08	0.027	0.08	0.005	0.02	0.002	0.02	0.013	0.08	0.010	0.08	$\leq 1$
PFMBA	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	NA
4:2 FTS	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	$\leq 0.1$
NFDHA	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	NA
PFHxA	0.001	0.01	0.005	0.04	0.003	0.01	0.013	0.04	0.006	0.04	0.001	0.01	$\leq 0.1$
PFBS	0.002	0.01	0.001	0.01	0.002	0.01	0.003	0.01	ND	0.01	0.002	0.01	$\leq 0.1$
HFPO-DA	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	$\leq 0.1$
5-3 FTCA	ND	0.25	ND	0.25	ND	0.25	ND	0.25	ND	0.25	ND	0.25	NA
PFEESA	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	ND	0.02	$\leq 0.1$
PFHpA	ND	0.01	0.001	0.01	ND	0.01	0.002	0.01	ND	0.01	ND	0.01	$\leq 0.1$
PFPeS	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	0.002	0.01	ND	0.01	ND	0.01	$\leq 0.1$
DONA	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	$\leq 0.1$
6:2 FTS	0.014	0.04	0.008	0.04	0.012	0.04	0.008	0.04	0.014	0.04	0.011	0.04	$\leq 0.1$

	果啤		淡啤		牛奶世涛黑啤		红葡萄酒		白葡萄酒		玛格丽特鸡尾酒		AOAC SMPR 规定的 LOQ
	MB	报告的 LOQ	MB	报告的 LOQ	MB	报告的 LOQ	MB	报告的 LOQ	MB	报告的 LOQ	MB	报告的 LOQ	
PFOA	ND	0.01	ND	0.01	0.005	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.01
PFHxS	ND	0.01	0.001	0.01	ND	0.01	0.003	0.01	0.001	0.01	ND	0.01	≤ 0.01
7-3 FTCA	ND	0.25	ND	0.25	ND	0.25	ND	0.25	ND	0.25	ND	0.25	NA
PFNA	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.01
PFHpS	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
8:2 FTS	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
N-MeFOSAA	ND	0.01	0.003	0.01	ND	0.01	0.001	0.01	ND	0.01	ND	0.01	NA
PFDA	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
PFOS	ND	0.01	0.001	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.01
N-EtFOSAA	ND	0.01	0.003	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	NA
PFUnDA	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
9Cl-PF3ONS	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	0.001	0.04	ND	0.04	ND	0.04	≤ 0.1
10:2 FTS	0.001	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01	ND	0.01	0.001	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
PFNS	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
PFDoDA	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
PFDS	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
PFOSA	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
PFTTrDA	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
11Cl-PF3OUdS	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	0.003	0.04	ND	0.04	ND	0.04	≤ 0.1
PFUnDS	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
PFTTeDA	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
PFTTrDS	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
PFDoS	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	0.001	0.01	ND	0.01	ND	0.01	≤ 0.1
MeFOSE	ND	0.1	ND	0.1	ND	0.1	0.004	0.1	ND	0.1	ND	0.1	NA
N-MeFOSA	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	NA
EtFOSE	ND	0.1	ND	0.1	ND	0.1	ND	0.1	ND	0.1	ND	0.1	NA
N-EtFOSA	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	ND	0.01	NA

ND = 未检出

NA = 不适用

**方法回收率和重复性：**采用淡啤和红葡萄酒对方法回收率和重复性进行了全面验证。最终验证结果针对每种基质按三个 QC 水平进行报告：LOQ、低浓度水平、中浓度水平。若采用计算出的 LOQ，则选择与该 LOQ 最接近的 QC 水平来报告 LOQ 水平下的回收率和 RSD。然后，在其他四种酒精饮料（果啤、牛奶世涛黑啤、白葡萄酒和玛格丽特鸡尾酒）中，采用两个较低的预加标 QC 水平对方法进行交叉验证，并报告 LOQ 水平下的验证结果。

全面验证结果汇总于图 4（淡啤）与图 5（红葡萄酒）。淡啤的验证结果表明，对于 AOAC SMPR 规定的所有 30 种 PFAS 分析物，该方法的定量准确度与精密度均符合要求。除 3-3 FTCA 外，其他所有分析物均满足可接受标准，3-3 FTCA 因基质增强效应且缺乏相应的同位素标记 ISTD，导致回收率偏高。红葡萄酒的验证结果表明，在所有三个加标水平下，全部 43 种 PFAS 分析物均获得了可接受的定量结果。

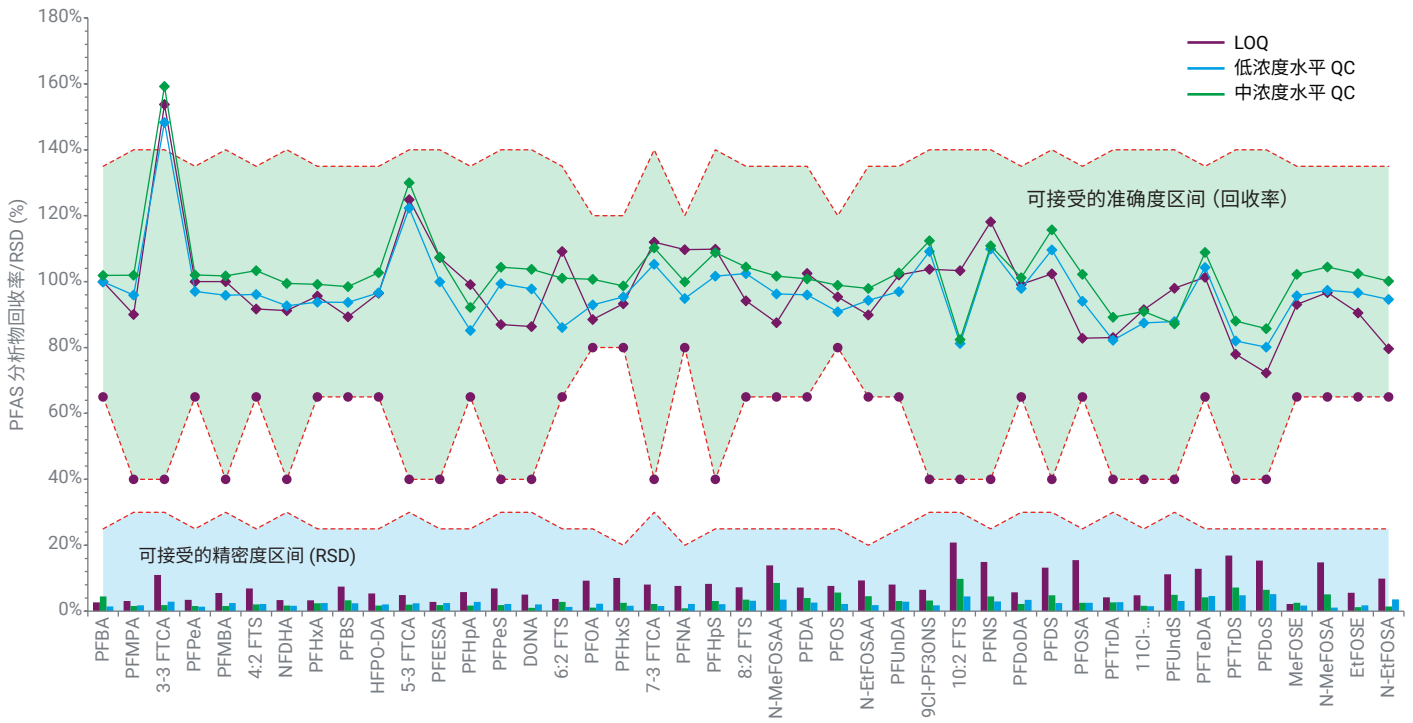


图 4. 淡啤中 43 种 PFAS 的验证结果汇总。中间的两条线为分析物回收率结果，底部的三组柱状图表示三个加标水平下的 RSD 值。不同加标水平下的结果用不同颜色表示：紫色代表 LOQ，蓝色代表低浓度水平，绿色代表中浓度水平

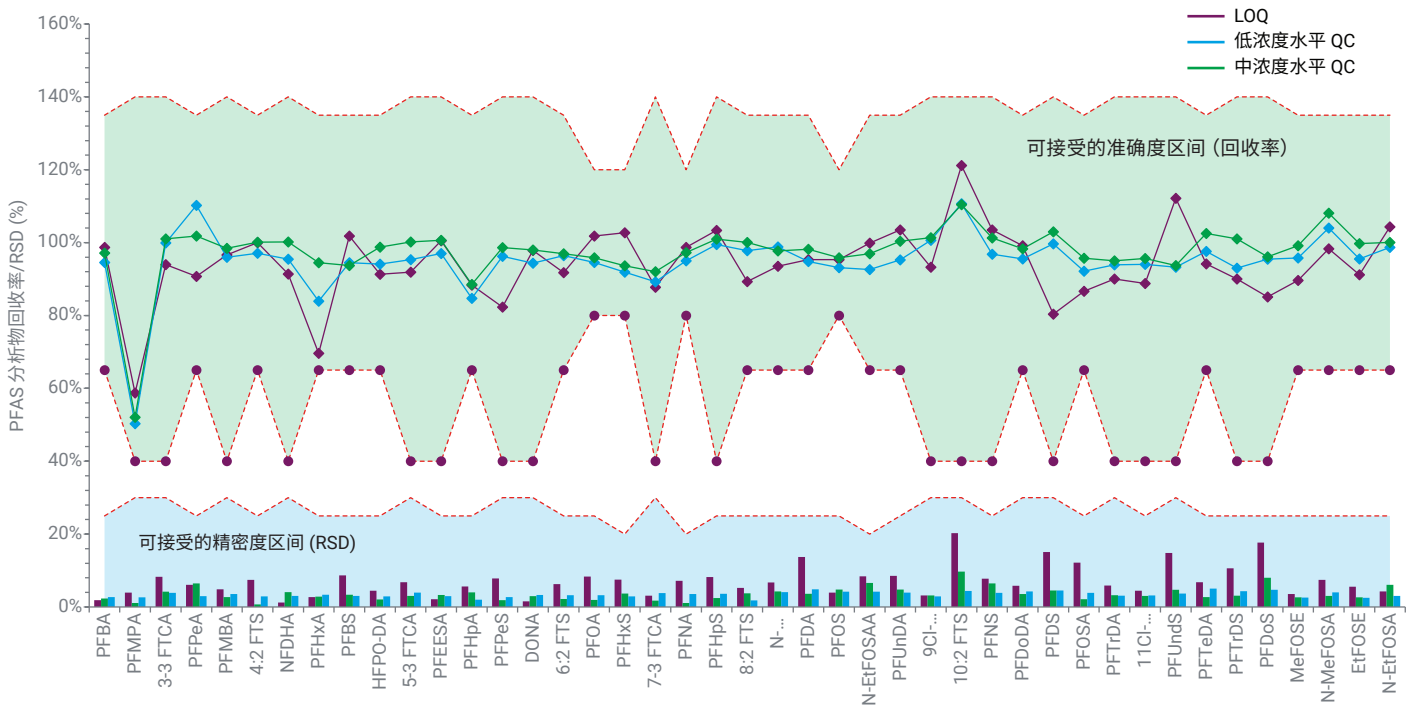


图 5. 红葡萄酒中 43 种 PFAS 的验证结果汇总。中间的两条线为分析物回收率结果，底部的三组柱状图表示三个加标水平下的 RSD 值。不同加标水平下的结果用不同颜色表示：紫色代表 LOQ，蓝色代表低浓度水平，绿色代表中浓度水平

图 6 展示了其余四种酒精饮料在 LOQ 加标水平下的交叉验证结果。结果证实，该方法在这四种基质中对所有分析物均表现出良好的定量性能，满足可接受标准。唯一的例外是牛奶世涛

黑啤中的 3-3 FTCA，其因基质增强效应且缺乏相应的 ISTD，导致回收率偏高。

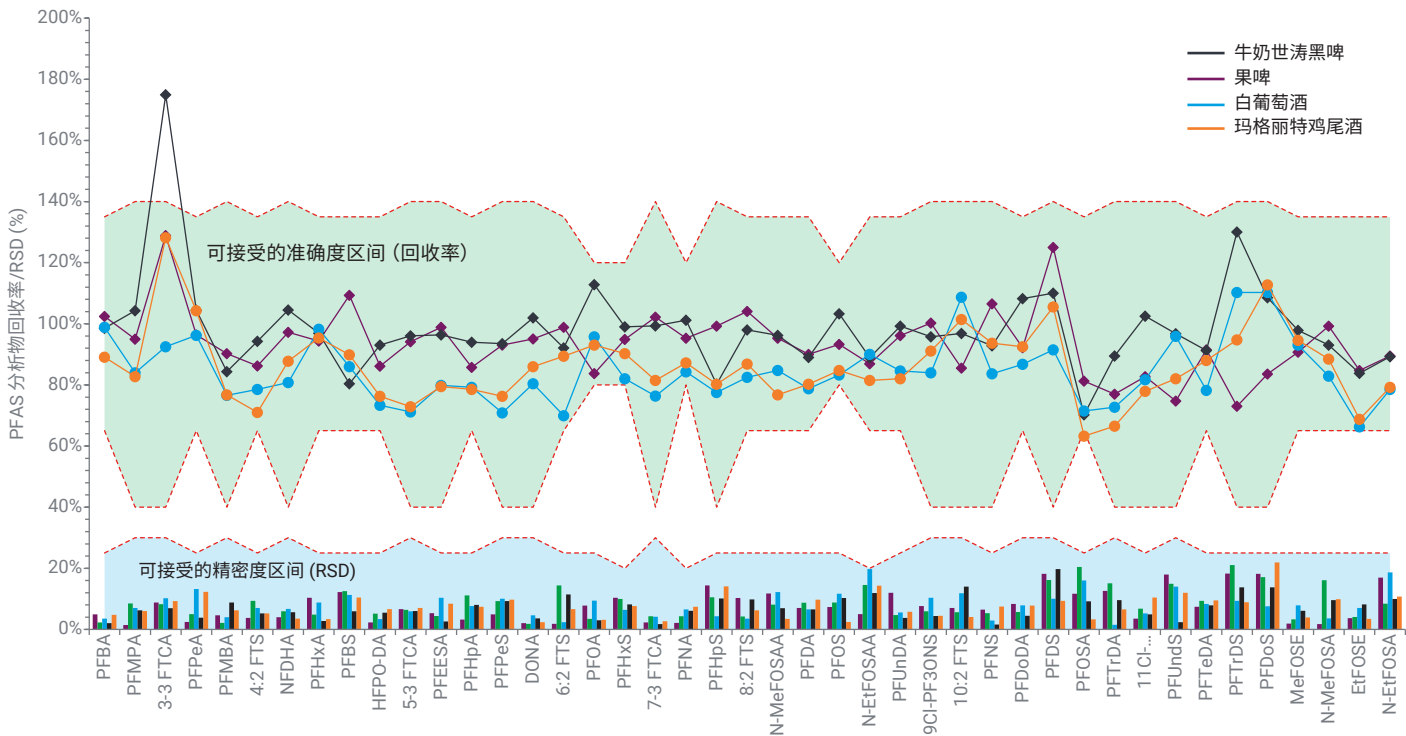


图 6. 四种酒精饮料中 43 种 PFAS 在 LOQ 加标水平下的交叉验证结果汇总。中间的四条线为分析物回收率结果，而底部的四组柱状图表示四种基质的 RSD 值。不同基质的结果用不同颜色表示：黑色代表牛奶世涛，紫色代表果啤，蓝色代表白葡萄酒，橙色代表玛格丽特

## 结论

本研究开发并验证了一种用于定量检测酒精饮料中 43 种 PFAS 目标物的精简、快速、可靠的方法。该方法采用溶剂萃取，随后通过 Agilent Captiva EMR PFAS Food I 小柱 (680 mg) 进行 EMR 混合模式通过式净化，然后进行 LC/MS/MS 检测。由于前处理方法操作简便、稳健可靠且经济高效，可显著节省时间和资源。该方法已按照 AOAC SMPR 指南中规定的可接受标准进行了验证。

## 参考文献

1. EUR-Lex (2023) Consolidated text: Commission Regulation (EU) 2023/915 of 25 April 2023 on maximum levels for certain contaminants in food and repealing Regulation (EC) No 1881/2006
2. AOAC (2023) Standard Method Performance Requirements (SMPRs) for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Produce, Beverages, Dairy Products, Eggs, Seafood, Meat Products, and Feed (AOAC SMPR 2023.003)
3. Brzeziński, B. European wines face alarming 'forever chemical' contamination, new study finds: From Austria to Spain, not a single wine tested came back clean, exposing the reach of ultra-persistent chemicals in Europe's food chain. POLITICO, April 24, 2025. <https://www.politico.eu/article/europes-wine-faces-alarming-forever-chemical-contamination-new-study-finds/>
4. *Research reveals 'forever chemicals' present in beer*, American Chemical Society, PressPacs, May 21, 2025. <https://www.acs.org/pressroom/presspacs/2025/may/research-reveals-forever-chemicals-present-in-beer.html>
5. Zhao, L.; Giardina, M. 测定水果、蔬菜和果汁中的 30 种全氟烷基和多氟烷基化合物，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-7369ZHCN，2024
6. Zhao, L.; Giardina, M.; Parry, E. 婴儿食品中 30 种全氟和多氟烷基化合物的测定，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-7367ZHCN，2024

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE-010876

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2025  
2025 年 11 月 24 日, 中国出版  
5994-8813ZHCN

查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

