

检测婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中的 30 种全氟烷基和多氟烷基化合物

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

作者

Limian Zhao,
Matthew Giardina,
Emily Parry
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中全氟烷基和多氟烷基化合物 (PFAS) 的多组分分析方法的开发和验证。该方法采用 QuEChERS 萃取，随后通过 Agilent Captiva EMR PFAS Food II 小柱进行 EMR 混合模式通过式净化，然后进行 LC/MS/MS 检测。该方法的样品前处理过程简单、高效，LC/MS/MS 检测灵敏度高，且使用纯标准品校准曲线实现了可靠定量。新型 Captiva EMR PFAS Food II 小柱专为动物来源的食品以及植物来源、含种子的干燥食品中的 PFAS 分析而开发和优化。根据 AOAC 标准方法性能要求 (SMPR) 2023.003，对该方法的适用性、灵敏度、准确度和精度进行了验证。结果表明，该方法能够满足分析婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中的四种核心 PFAS 目标物（即全氟辛烷磺酸 (PFOS)、全氟辛酸 (PFOA)、全氟壬酸 (PFNA) 和全氟己烷磺酸 (PFHxS)）以及其他 26 种 PFAS 目标物所需的定量限 (LOQ)、回收率和重复性 (RSD) 要求。

前言

食品中 PFAS 残留的检测已成为一个日益受到关注的话题，在过去几年中越来越受到重视。2023 年 4 月，欧盟委员会对鸡蛋、鱼类、海产品、肉类和内脏中的四种 PFAS 化合物（PFOS、PFOA、PFNA 和 PFHxS）出台了规定^[1]。2023 年 11 月，AOAC 发布了 SMPR 2023.003，作为方法开发和验证的指导和要求，用于分析农产品、饮料、乳制品、鸡蛋、海产品、肉类产品和饲料中的 30 种 PFAS^[2]。

基于 LC/MS/MS 的 PFAS 分析方法已广泛应用于环境水和土壤分析^[3,4]。PFAS 化合物中所含的酸性基团使其能够轻松、高效地在负离子模式下电离，从而在方法灵敏度和选择性方面提供优势。

在食品分析中，样品前处理方法对于高效萃取 PFAS、去除基质共萃取物以及根据需要浓缩或稀释样品至关重要。食品基质种类繁多且复杂性高，不仅在样品萃取和基质净化效率方面给样品前处理方法带来挑战，同时也对方法的整体简便性、样品处理效率，以及对不同基质的适应性方面提出了要求。基于弱阴离子交换 (WAX) 吸附剂的固相萃取 (SPE) 方法已广泛应用于环境样品（例如，水和土壤）以及其他基质中的 PFAS 分析。然而，SPE 方法在进行复杂固体食品的样品前处理时颇具挑战，因为食品样品在上样至小柱之前需要经过萃取，介质转换等预处理，才能上样 SPE 小柱。此外，典型的 SPE 程序包括活化、平衡、上样、清洗和洗脱，也是需要耗费大量时间和溶剂。

在 QuEChERS 萃取后使用典型分散 SPE (dSPE) 净化的方法已被报道用于食品 PFAS 分析中的样品前处理^[5,6]。然而，dSPE 净化对于许多食品基质来说，基质去除效率不高，无法满足食品中较低 LOQ 的要求。因此，研究人员在 dSPE 净化之后增加另一个使用 WAX SPE 的净化步骤^[5]，但这会导致方法耗时费力，显著影响样品处理效率。这种样品净化方式还可能导致 PFAS 目标物的损失。

Agilent Captiva EMR PFAS Food 小柱专门针对食品中的 PFAS 分析而开发和优化，可提供全面的混合模式通过式净化。安捷伦设计了两种小柱类型（I 和 II），以涵盖多种食品基质。本研究的目的是开发和验证一套用于测定婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中 30 种 PFAS 的完整工作流程。该方法首先使用 QuEChERS 萃取，随后通过 Captiva EMR PFAS Food II 小柱进行通过式净化，然后使用 Agilent 6495D 三重四极杆 LC/MS 系统进行检测。

实验部分

化学品与试剂

天然 PFAS 和同位素标记的内标 (ISTD) 溶液购自 Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada)。甲醇 (MeOH)、乙腈 (ACN) 和异丙醇 (IPA) 购自 VWR (Radnor, PA, USA)。乙酸 (AA) 和乙酸铵购自 MilliporeSigma (Burlington, MA, USA)。

溶液与标准品

用 MeOH 稀释天然 PFAS 溶液，制备三种 PFAS 加标溶液 (I、II 和 III)，涵盖 28 种 PFAS 目标物，浓度分别为 200、20 和 2 ng/mL。但 PFBA 和 PFPeA 除外，其浓度分别是其他 28 种目标物浓度的 10 倍和 2 倍。

用 MeOH 稀释 ISTD 初级溶液，制得浓度为 100 ng/mL 的 ISTD 加标溶液。

使用 PFAS 和同位素 ISTD 加标溶液制备纯校准标样，PFAS 的浓度分别为 20、50、100、200、500、1000、2000、5000 和 10000 ng/L，ISTD 浓度为 1000 ng/L，溶剂为 MeOH。它们还用于制备基质预加标质量控制 (QC) 样品。所有标准品均储存于 4 °C，使用时间不超过两周。

将 10 mL 冰乙酸加入 990 mL ACN 中，制得含 1% 乙酸的 ACN 萃取溶剂，并储存于室温下。液相色谱流动相 A 为 5 mM NH₄OAc 水溶液，流动相 B 为 MeOH。

仪器与材料

本研究采用了由 1290 Infinity II 高速泵 (G7120A)、1290 Infinity II Multisampler (G7167B) 和 1290 Infinity II 高容量柱温箱 (G7116A) 组成的 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统。该液相色谱系统与配备安捷伦喷射流 iFunnel 电喷雾离子 (ESI) 源的 Agilent 6495D LC/TQ 联用。数据采集和分析采用 Agilent MassHunter 工作站软件。

用于样品前处理的其他仪器包括：

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

1290 Infinity II 液相色谱系统使用 Agilent InfinityLab 无 PFC HPLC 转换工具包 (部件号 5004-0006) 进行了改进, 该工具包中包括 Agilent InfinityLab PFC 延迟柱 (4.6 × 30 mm; 部件号 5062-8100)。色谱分离使用了 Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 色谱柱 (2.1 × 100 mm, 1.8 μm; 部件号 959758-902) 和 Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 (2.1 mm, 1.8 μm, 压力上限 1200 bar) UHPLC 保护柱 (部件号 821725-901)。

使用的其他安捷伦消耗品包括：

- Agilent 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 II 小柱, 6 mL, 750 mg (部件号 5610-2232)
- 聚丙烯 (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 5191-8150 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)

所有在研究中使用的消耗品均经过测试和验证, 确保 PFAS 的清洁度符合要求。

LC/MS/MS 仪器条件

液相色谱二元泵的条件列于表 1 中, Multisampler 程序列于表 2 中。柱温设置为 55 ± 0.8 °C。在负离子模式下, 使用恒定的碎裂电压设置 (166 V) 采集 MS 数据。ESI 源设置为: 干燥气体 150 °C, 18 L/min; 鞘气 390 °C, 12 L/min; 雾化器气体 15 psi; 毛细管电压 2500 V; 喷嘴电压 0 V。

表 1. 用于 LC/MS/MS 的液相色谱泵条件

| 参数 | 设置 | | | |
|-------|------------------------------|-------|--------|-------------|
| 流动相 A | 5 mM NH ₄ OAc 水溶液 | | | |
| 流动相 B | MeOH | | | |
| 梯度 | 时间 (min) | %A | %B | 流速 (mL/min) |
| | 0.00 | 98.00 | 2.00 | 0.400 |
| | 2.00 | 98.00 | 2.00 | 0.400 |
| | 2.50 | 45.00 | 55.00 | 0.400 |
| | 6.50 | 30.00 | 70.00 | 0.400 |
| | 8.00 | 20.00 | 80.00 | 0.460 |
| | 14.20 | 0.00 | 100.00 | 0.460 |
| | 17.00 | 0.00 | 100.00 | 0.400 |
| | 17.10 | 98.00 | 2.00 | - |
| 后运行时间 | 3.0 min | | | |

表 2. 用于 LC/MS/MS 的 LC Multisampler 程序

| 参数 | 设置 | | | | |
|------|------------------|-----|--------|-------|-------|
| 进样程序 | 吸取 10 μL 水 | | | | |
| | 吸取 10 μL | | | | |
| | 清洗进样针 | | | | |
| | 吸取 50 μL 水 | | | | |
| | 从空气中取 10 μL 混合五次 | | | | |
| | 进样 | | | | |
| 多重清洗 | 步骤 | 溶剂 | 时间 (s) | 针座反冲洗 | 进样针清洗 |
| | 1 | IPA | 10 | 已启用 | 已启用 |
| | 2 | ACN | 10 | 已启用 | 已启用 |
| | 3 | 水 | 10 | 已启用 | 已启用 |
| | 起始条件 | 水 | NA | 已启用 | 已启用 |

样品前处理

婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋样品购自当地超市。新鲜牛奶和婴儿配方奶粉样品直接用于萃取。将新鲜鸡蛋打破并在聚丙烯瓶中充分混合, 然后进行萃取。

在婴儿配方奶粉的样品前处理中, 使用 5 g 样品进行萃取; 在牛奶和鸡蛋的样品前处理中, 使用 10 g 样品进行萃取。对于 QC 样品, 适当加入天然 PFAS 和 ISTD 加标溶液, 对于基质空白, 仅加入 ISTD。加标后, 将样品涡旋 10–15 s, 然后按照图 1 所述的程序对样品进行处理。

表 3. 用于 PFAS 目标物、ISTD 和胆酸干扰物监测的 MS 采集条件（使用 Agilent 6495D LC/MS 系统）

| 化合物 | 保留时间 (min) | 母离子 (m/z) | 子离子 (m/z) | 碰撞能量 (V) | 碰撞池 加速器电压 (V) | iFunnel 模式 |
|------------|------------|-----------|-------------------|-----------------|---------------|------------|
| PFBA | 4.78 | 213 | 169 | 8 | 2 | 标准 |
| PFPeA | 5.29 | 263 | 219 | 4 | 2 | 标准 |
| PFHxA | 5.93 | 313 | 269 119 | 8 24 | 2 | 标准 |
| PFHpA | 6.72 | 363 | 319 169 | 8 16 | 2 | 标准 |
| PFOA | 7.6 | 413 | 369 219 | 8 16 | 2 | 标准 |
| PFNA | 8.51 | 463 | 419 219 169 | 8 16 20 | 2 | 标准 |
| PFDA | 9.3 | 513 | 469 269 219 | 12 16 20 | 2 | 标准 |
| PFUnDA | 9.88 | 563 | 519 319 269 | 12 20 20 | 2 | 标准 |
| PFDoA | 10.35 | 613 | 569 319 269 | 8 20 24 | 2 | 标准 |
| PFTTrDA | 10.77 | 663 | 619 319 169 | 12 20 32 | 2 | 标准 |
| PFTeDA | 11.17 | 712.9 | 669 219 169 | 12 28 32 | 2 | 标准 |
| PFBS | 5.39 | 298.9 | 99 80 | 34 36 | 2 | 标准 |
| PFPeS | 5.99 | 348.9 | 99 80 | 40 44 | 2 | 标准 |
| PFHxS | 6.76 | 398.9 | 99 80 | 40 56 | 2 | 标准 |
| PFHpS | 7.63 | 448.9 | 99 80 | 42 50 | 2 | 标准 |
| PFOS | 8.50 | 498.9 | 99 79.9 | 50 54 | 2 | 标准 |
| PFNS | 9.29 | 548.9 | 99 80 | 52 56 | 2 | 标准 |
| PFDS | 9.86 | 598.9 | 99 80 | 56 60 | 2 | 标准 |
| PFUnDS | 10.31 | 648.9 | 99 79.8 | 56 76 | 2 | 标准 |
| PFDoS | 10.73 | 698.9 | 99 80 | 62 67 | 2 | 标准 |
| PFTTrDS | 11.13 | 748.9 | 98.9 79.6 | 64 80 | 4 | 标准 |
| PFOSA | 10.0 | 497.9 | 169 78 48 | 36 36 110 | 3 | 标准 |
| 9Cl-PF3ONS | 9.03 | 530.9 | 350.9 83 | 28 32 | 3 | 标准 |

| 化合物 | 保留时间 (min) | 母离子 (m/z) | 子离子 (m/z) | 碰撞能量 (V) | 碰撞池 加速器电压 (V) | iFunnel 模式 |
|---------------------------------------|------------|-----------|-------------------|----------------|---------------|------------|
| 11Cl-PF3OUdS | 10.14 | 630.9 | 450.9 83 | 36 32 | 2 | 标准 |
| HFPO-DA | 6.15 | 285 | 185 169 119 | 20 4 32 | 5 | 易碎裂 |
| DONA | 6.83 | 377 | 251 85 | 8 32 | 5 | 标准 |
| 4:2 FTS | 5.87 | 327 | 307 81 80 | 20 36 42 | 2 | 标准 |
| 6:2 FTS | 7.55 | 427 | 407 81 80 | 30 32 58 | 2 | 标准 |
| 8:2 FTS | 9.29 | 527 | 507 81 80 | 30 46 50 | 4 | 标准 |
| 10:2 FTS | 10.35 | 627 | 606.9 81 80 | 34 42 54 | 4 | 标准 |
| ¹³ C ₂ -4:2 FTS | 5.87 | 329 | 309 | 24 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₂ -6:2 FTS | 7.55 | 429 | 409 | 28 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₂ -8:2 FTS | 9.29 | 529 | 509 | 28 | 4 | 标准 |
| ¹³ C ₂ -PFDoA | 10.35 | 615 | 570 | 12 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₂ -PFTeDA | 11.17 | 715 | 670 | 12 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₃ -HFPO-DA | 6.15 | 287 | 169 | 4 | 5 | 标准 |
| ¹³ C ₃ -PFBS | 5.39 | 302 | 80 | 44 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₃ -PFHxS | 6.76 | 402 | 80 | 48 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₄ -PFBA | 4.78 | 217 | 172 | 8 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₄ -PFHpA | 6.72 | 367 | 322 | 8 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₅ -PFHxA | 5.93 | 318 | 273 | 8 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₅ -PFPeA | 5.29 | 268 | 223 | 4 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₆ -PFDA | 9.3 | 519 | 474 | 8 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₇ -PFUnDA | 9.88 | 570 | 525 | 8 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₈ -PFOA | 7.6 | 421 | 376 | 8 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₈ -PFOS | 8.52 | 507 | 80 | 54 | 2 | 标准 |
| ¹³ C ₈ -PFOSA | 10 | 506 | 78 | 36 | 3 | 标准 |
| ¹³ C ₉ -PFNA | 8.51 | 472 | 427 | 8 | 2 | 标准 |
| TUDCA | 6.8 | 498 | 124 80 | 53 80 | 4 | 标准 |
| TCDCA | 8.6 | 498 | 124 80 | 65 80 | 4 | 标准 |
| TDCA | 9.0 | 498 | 124 80 | 69 80 | 4 | 标准 |



图 1. 婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中 PFAS 分析的样品前处理程序

方法性能评估

使用 Captiva EMR PFAS Food II 小柱的新型通过式净化方法在样品净化期间对基质去除率、目标物回收率以及重复性方面进行了评估。然后对整个方法进行了验证, 包括校准研究、方法 LOQ 确定以及回收率准确度和精度。由于对目标 LOQ 的要求不同, 因此制备了 5 个预加标 QC 浓度的样品, 每个浓度下包含 4 到 5 个重复样品。此外, 研究中还制备了基质空白 (5-7 个重复样品), 用于定量分析基质对照样品中的目标物。这对于准确度的评估至关重要, 因为基质对某些 PFAS 的影响是不可避免的。表 4 展示了基质零空白和添加有 PFAS 标准品和 ISTD 的预加标 QC 样品。根据样品前处理过程中引入的不同浓缩系数, 基质中的实际加标浓度会有所不同。

表 4. 第 II 组食品基质中的基质匹配 QC 和零基质样品

| | 婴儿配方奶粉 | | 牛奶 | | 鸡蛋 | |
|---------|--------------|------|------|------|------|------|
| 样品量 (g) | 5 | | 10 | | 10 | |
| 浓缩系数 | 5× | | 10× | | 10× | |
| 基质加标样品 | 加标浓度 (µg/kg) | | | | | |
| | STD* | ISTD | STD* | ISTD | STD* | ISTD |
| 零 | – | 0.2 | – | 0.1 | – | 0.1 |
| PR-QC 1 | 0.01 | 0.2 | 0.01 | 0.1 | 0.01 | 0.1 |
| PR-QC 2 | 0.02 | 0.2 | 0.02 | 0.1 | 0.02 | 0.1 |
| PR-QC 3 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| PR-QC 4 | 0.4 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.1 |
| PR-QC 5 | 1.0 | 0.2 | 0.5 | 0.1 | 0.5 | 0.1 |

* 浓度仅表示 28 种 PFAS 目标物的一般浓度。PFBA 和 PFPeA 的浓度分别是一般浓度的 10 倍和 2 倍

结果与讨论

EMR 混合模式通过式净化

在传统 QuEChERS 萃取之后，Captiva EMR PFAS Food 小柱通过混合模式通过式净化实现全面的基质去除。这是一种简单、高效的方法，能够去除包括碳水化合物、有机酸、色素、脂肪和脂质以及其他疏水性和亲水性基质共萃取物在内的多种基质干扰物质。Captiva EMR PFAS Food I 小柱所含的吸附剂更少，配方更简单，推荐用于植物来源的新鲜食品和加工的新鲜食品，如水果和蔬菜、婴儿食品和果汁。EMR PFAS Food II 小柱含有更多的吸附剂，配方更复杂，推荐用于动物来源的新鲜食品和加工的新鲜和干燥食品，如牛奶、鸡蛋、肉类、鱼类和婴儿配方奶粉，以及一些植物来源的食品，如干种子饲料和食品，以及油类。

与 QuEChERS 萃取后所用的传统 dSPE 净化相比，EMR 混合模式通过式净化显著提高了 PFAS 的回收率和重现性。经 QuEChERS 萃取后，使用 EMR 通过式净化对代表性食品样品提取物（包括葡萄、婴儿食品、婴儿配方奶粉、金枪鱼、鸡蛋和大豆粗提物）中的 PFAS 回收率进行了评估，并与典型的 dSPE 净化方案进行了比较。婴儿食品和葡萄提取物净化使用 Captiva EMR PFAS Food I 小柱，大豆、婴儿配方奶粉、金枪鱼和鸡蛋提取物净化使用 Captiva EMR PFAS Food II 小柱。图 2 展示了不同食品基质中每种目标物的平均回收率的比较结果，结果表明，与 dSPE 净化相比，EMR 混合模式通过式净化显著改善了回收率。

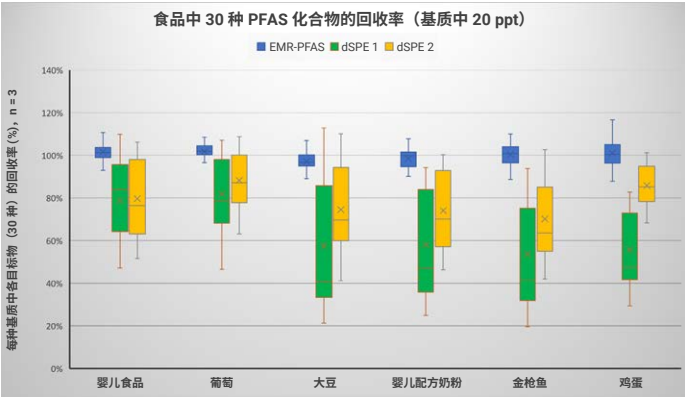


图 2. 使用 EMR 混合模式通过式净化或传统 dSPE 净化进行食品提取物净化方法的 PFAS 回收率比较

另外，研究中还通过 GC/MS 全扫描和 LC/Q-TOF 总离子流色谱图 (TIC) 扫描对样品净化过程中的基质去除率进行了评估，如图 3 和图 4 中的色谱图比较所示。结果表明，使用 EMR 混合模式通过式净化显著改善了基质去除率。

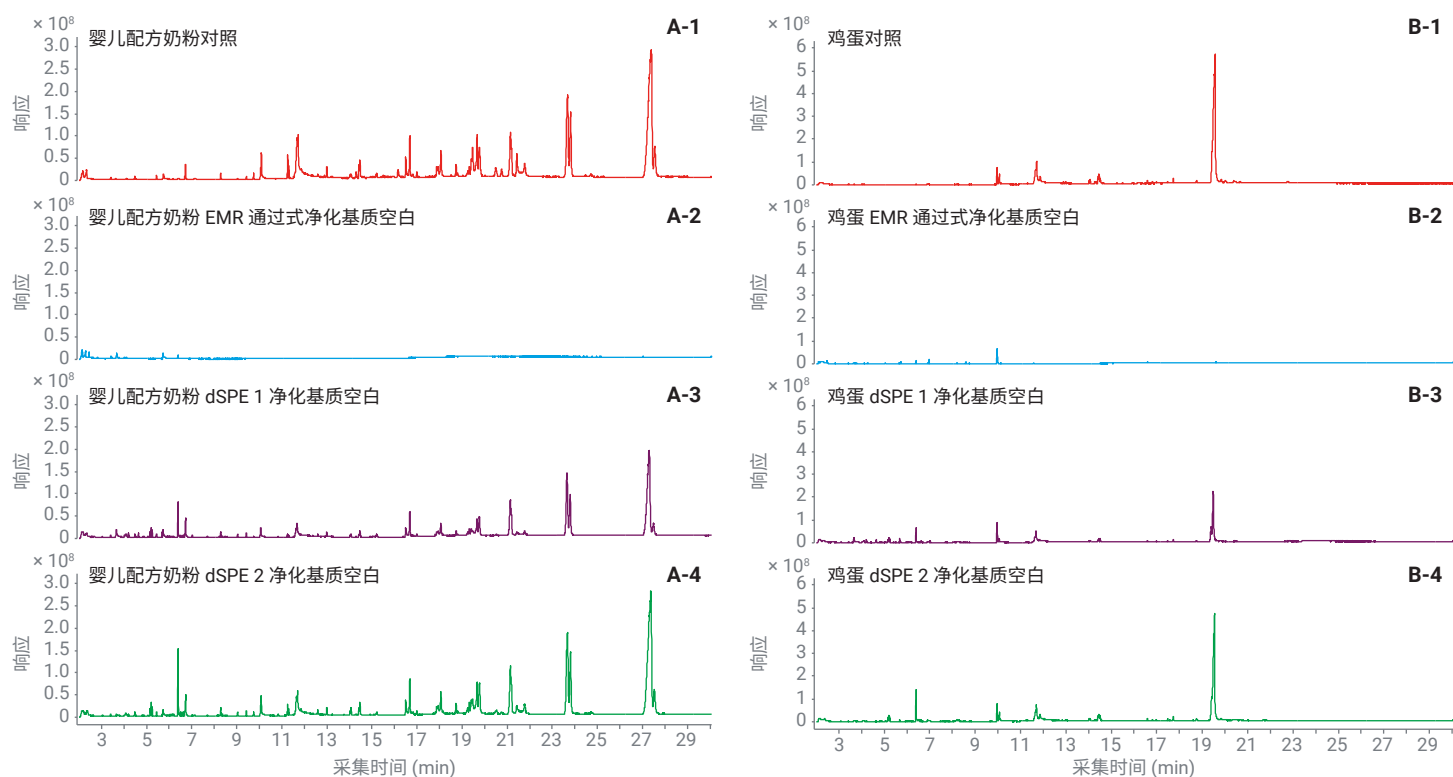


图 3. 使用 GC/MS 全扫描对比 EMR 混合模式通过式净化与传统 dSPE 净化在 (A) 婴儿配方奶粉样品和 (B) 鸡蛋样品基质空白中的食品基质去除效果：(1) 未净化；(2) EMR 通过式净化；(3) dSPE 1 净化；(4) dSPE 2 净化

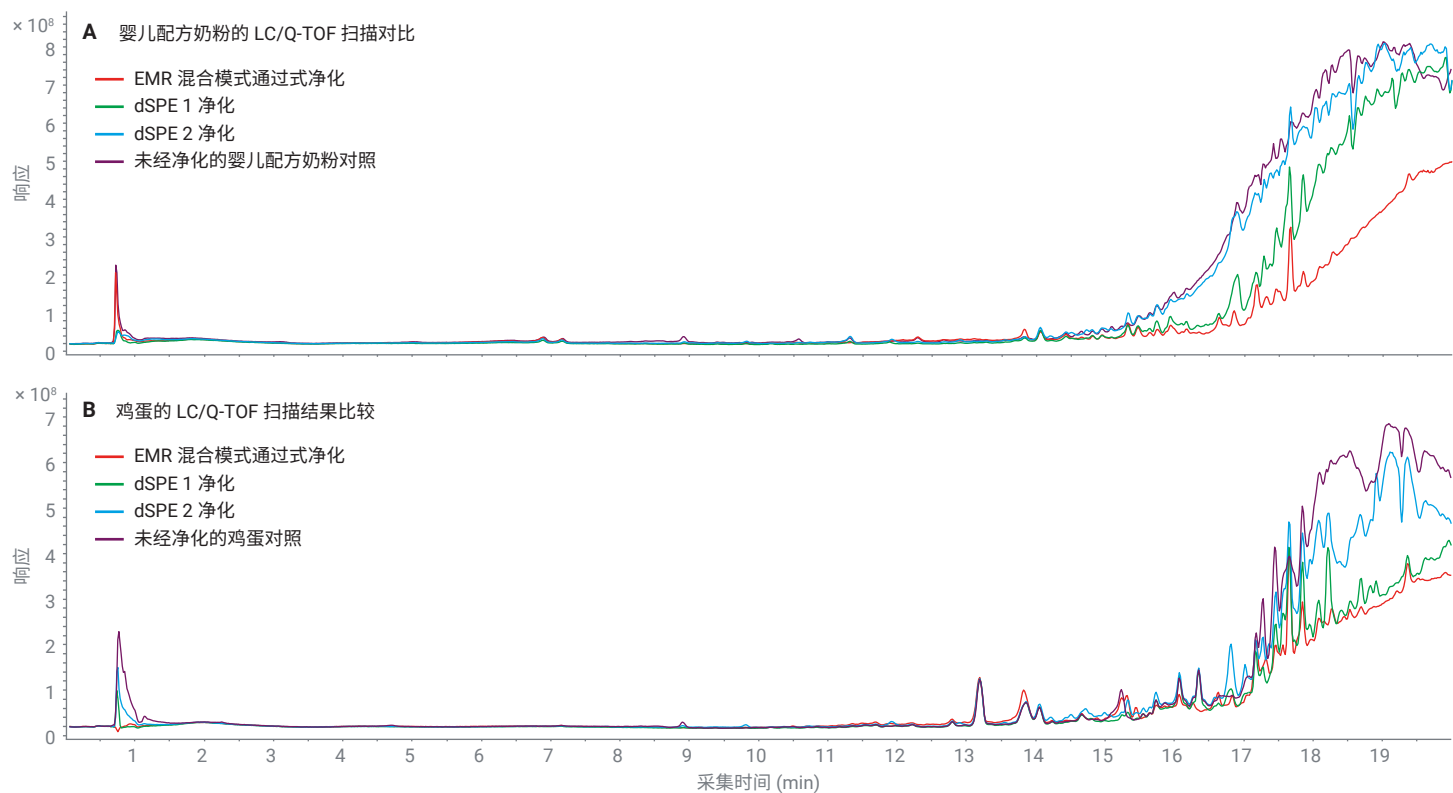


图 4. 使用 LC/Q-TOF TIC (+) 扫描对比 EMR 混合模式通过式净化与传统 dSPE 净化方法在 (A) 婴儿配方奶粉样品和 (B) 鸡蛋样品中的食品基质去除效果

除了提高 PFAS 目标物回收率和基质去除率以外，EMR 混合模式通过式净化所提供的另一个重要特点是增加了样品体积回收率。在其他常见的食品安全分析（如农药和兽药分析）中，样品体积回收率通常并不构成问题；然而，对于食品中的 PFAS 分析而言，由于所需 LOQ 处于低至中等 ppt 水平，因此样品体积回收率至关重要。超低的 LOQ 要求使用后浓缩步骤来提高方法的灵敏度。在样品净化之后，通常会通过干燥和复溶步骤来实现 5–10 倍的后浓缩。因此，样品体积对于达到高浓缩系数和一致的复溶非常重要。通常，dSPE 净化仅提供约 50% 的样品体积回收率，这意味着净化 5 mL 的样品提取物只能获得约 2.5 mL 的净化样品。然而，EMR 混合模式净化体积回收率高于 90%，这意味着净化 5 mL 的样品提取物可得到约 4.5 mL 样品。如此大的体积让后浓缩可以轻松完成，并能够实现一致的样品复溶。

样品前处理流程

EMR 混合模式通过式净化简化了整个样品前处理流程，步骤更少，从而节省了时间、精力和消耗品。新开发的方法包括两个主要过程：QuEChERS 萃取和 EMR 通过式净化，而传统方法则包括三个主要过程：QuEChERS 萃取、dSPE 净化和 WAX SPE 萃取^[9]。

图 5 展示了两样品前处理方法流程的比较。传统方法中使用的 WAX SPE 步骤是在 dSPE 净化后进一步净化样品提取物。然而，对于之前的样品萃取和 dSPE 净化步骤，SPE 方法的实施具有挑战性。在上样至小柱之前，有机溶液 (ACN) 粗提物需要转换成至少含 90% 水的溶液。该过程可以通过干燥并复溶于水溶液中，或者用水直接稀释来完成，该操作会显著增加载样时间或上样至 WAX 小柱的准备时间。典型的 SPE 程序（包括活化、平衡、上样、清洗和洗脱）也需要耗费更多时间和更多溶剂。在样品量相同的前处理情况下，传统方法所需的时间可能高达新方法的三倍。另外，与传统方法相比，新方法中使用的溶剂和消耗品也更少。总体而言，新方法的这些优势能够提高整体实验室分析效率。

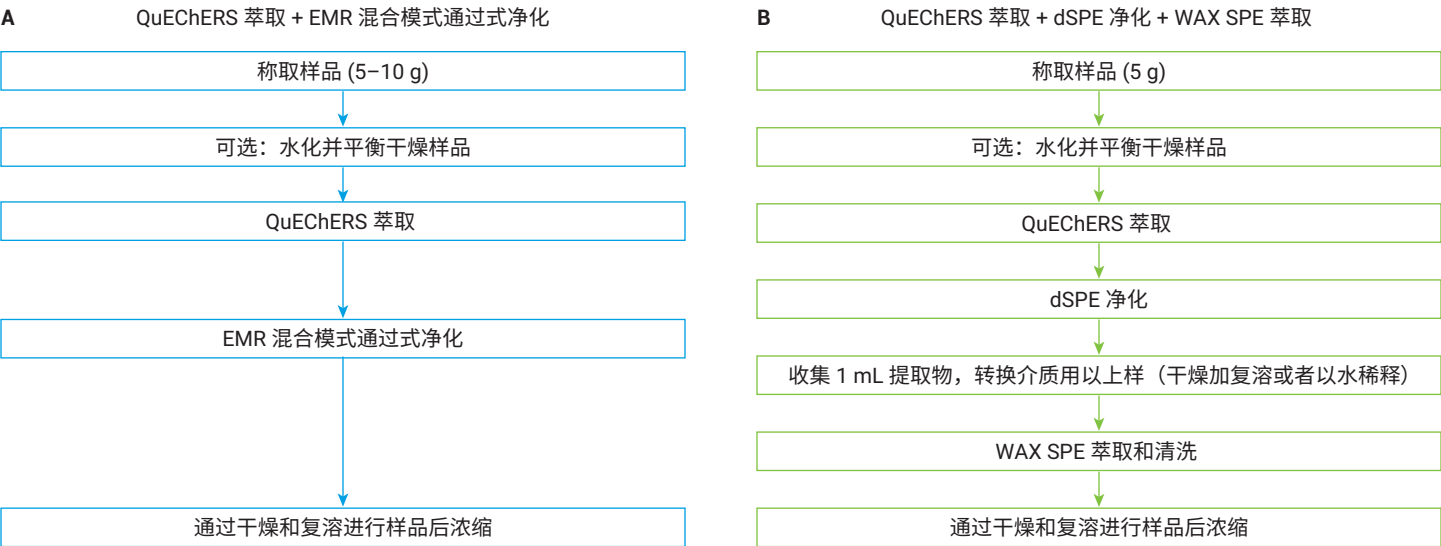


图 5. 使用新开发方法 (A) 与传统方法 (B) 进行食品中 PFAS 分析的样品前处理程序比较

完整方法验证

根据 AOAC SMPR 指南，对用于测定婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中 30 种 PFAS 目标物的新方法进行了验证。针对所检测的食品基质中 PFAS 目标物 LOQ 的要求列于表 5 中。

表 5. AOAC SMPR 对婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中 LOQ 的要求

| 食品基质 | 要求达到的 LOQ (µg/kg) | | |
|--------|------------------------|--------------|---------|
| | PFHxS、PFOA、PFNA 和 PFOS | PFBA 和 PFPeA | 其他 PFAS |
| 婴儿配方奶粉 | ≤ 0.01 | ≤ 1 | ≤ 0.1 |
| 鸡蛋 | ≤ 0.3 | ≤ 3 | ≤ 3 |
| 牛奶 | ≤ 0.01 | ≤ 1 | ≤ 0.1 |

方法 LOQ

研究中评估的三种食品基质在基质空白中均显示阳性检测结果。因此，需要进行基质背景校正，并在方法验证中将其用于目标物回收率计算。制备 5–7 个基质空白重复样品，然后根据以下公式计算方法的最低可报告 LOQ：

$$LOQ_{cal} = 10 \times SD_{MBS}$$

其中：

- LOQ_{cal} 是方法的最低可报告定量限 (LOQ)
- SD_{MBS} 是在 5–7 份基质空白重复样品中检测到的目标物浓度的标准偏差 (SD)

然后，根据等于或高于最低可报告 LOQ 的最低验证 QC 加标浓度来确定方法的 LOQ。表 6 显示了每种基质中各目标物计算得出的最低可报告 LOQ_{cal} 以及经验证的方法 LOQ_{val} 。

对于核心 PFAS 目标物 PFHxS、PFNA 和 PFOS，在所检测的所有三种基质中，验证方法 LOQ 均小于等于所需 LOQ。针对 PFOA 的验证方法 LOQ 小于等于牛奶和鸡蛋中列出的所需 LOQ。在婴儿配方奶粉中，由于 PFOA 的基质检测结果呈阳性，因此其 LOQ 高于所需 LOQ。对于其他 PFAS 目标物，除牛奶中 6:2 FTS 的 LOQ 较高（由于该目标物存在于基质中）外，所有三种基质中验证方法 LOQ 均小于等于所需 LOQ。

鸡蛋中的 PFOS LOQ 高于其他核心 PFAS 目标物，这是由于 TCDCA 对定性离子对 498.9 -> 79.9 的干扰明显较高，导致较低水平下的定性离子比鉴别失败。然而，验证方法 LOQ (0.1 µg/kg) 仍低于鸡蛋中所需的 LOQ (0.3 µg/kg)。

图 6 展示了婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中核心 PFAS 目标物的基质空白和验证方法 LOQ 的色谱图。

表 6. 婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中 30 种 PFAS 目标物的方法最低可报告计算 LOQ (LOQ_{cal}) 和验证 LOQ (LOQ_{val})

| 目标物 | 婴儿配方奶粉 | | 牛奶 | | 鸡蛋 | |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | LOQ_{cal} | LOQ_{val} | LOQ_{cal} | LOQ_{val} | LOQ_{cal} | LOQ_{val} |
| PFBA | NA | 0.1 | NA | 0.1 | 0.147 | 0.2 |
| PFPeA | 0.005 | 0.02 | 0.003 | 0.02 | 0.011 | 0.02 |
| PFBS | 0.002 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | NA | 0.01 |
| 4:2 FTS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFPeS | NA | 0.02 | NA | 0.02 | 0.005 | 0.01 |
| PFHxA | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| HFPO-DA | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFHpA | 0.001 | 0.01 | 0.002 | 0.01 | 0.001 | 0.01 |
| PFHxS* | 0.004 | 0.01 | 0.002 | 0.01 | 0.001 | 0.01 |
| DONA | 0.001 | 0.01 | 0.045 | 0.1 | NA | 0.01 |
| 6:2 FTS | 0.007 | 0.01 | 0.322 | 0.5 | 0.006 | 0.01 |
| PFOA* | 0.016 | 0.02 | 0.004 | 0.01 | 0.006 | 0.01 |
| PFHpS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFNA* | 0.005 | 0.01 | 0.002 | 0.01 | 0.003 | 0.01 |
| PFOS* | 0.002 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | 0.003 | 0.1 |
| 9CI-PF3ONS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| 8:2 FTS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFNS | 0.006 | 0.01 | 0.002 | 0.01 | 0.001 | 0.01 |
| PFDA | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFDS | 0.002 | 0.01 | 0.002 | 0.01 | 0.001 | 0.01 |
| PFUnDA | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFOSA | 0.001 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | NA | 0.01 |
| 11CI-PF3OUdS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFUnDS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFDoA | 0.005 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | NA | 0.01 |
| 10:2 FTS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFDoS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFTTrDA | 0.002 | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFTTrDS | 0.004 | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFTTeDA | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |

* 核心 PFAS 目标物
红色文本表示由于基质影响， LOQ_{val} 水平高于所需 LOQ 水平。

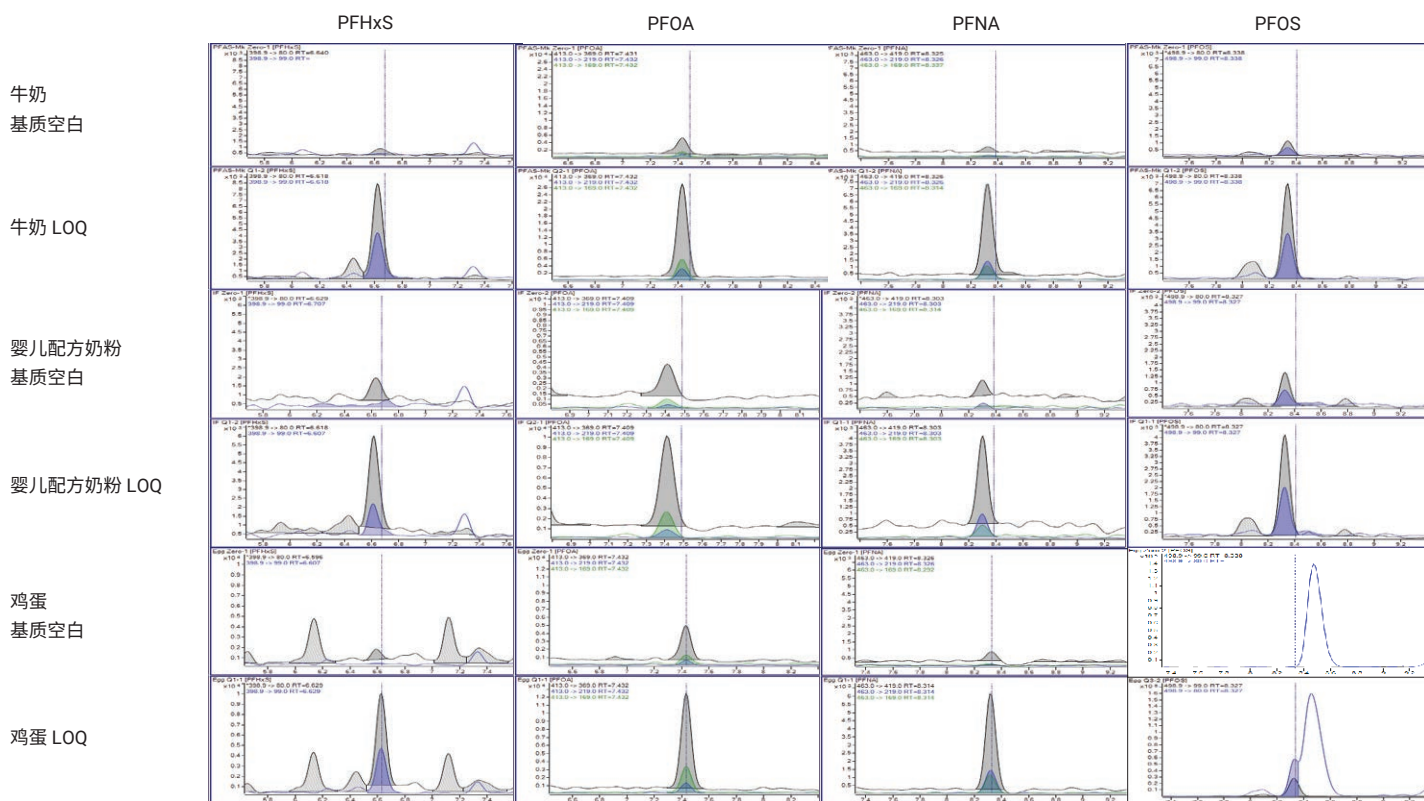


图 6. 牛奶（上图）、婴儿配方奶粉（中图）和鸡蛋（下图）基质空白和以下核心 PFAS 目标物的 LOQ 水平色谱图：PFHxS、PFOA、PFNA 和 PFOS。每种基质中的 LOQ 水平列于表 6 中

方法校准

使用 18 种同位素标记的 PFAS ISTD，可以将相同的标准品校准曲线用于不同食品基质样品中的 PFAS 定量分析。因此，不需要为每种食品基质单独绘制基质匹配校准曲线。这样显著提高了样品检测效率，节省了时间和人力及材料成本，并改善了样品分析的一致性。

校准曲线范围是基于食品基质中所需的 LOQ、通过样品前处理引入的浓缩系数，以及仪器方法灵敏度来确定的。由于婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋需要较高的检出限，因此所用的校准范围为 20–10000 ng/L。结果证实，在 500x 校准曲线动态范围内，所有 30 种 PFAS 目标物的相关系数 R^2 均高于 0.99。

方法准确度与精度

在婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中验证了方法的回收率和重复性。PFOS、PFOA、PFHxS 和 PFNA 在鸡蛋中的回收率可接受标准为 80%–120%，在婴儿配方奶粉和牛奶中的回收率可接受标准为 65%–135%^[2]。对于三种基质中的其他 PFAS 目标物，包含相应同位素 ISTD 的目标物的回收率可接受标准也是 65%–135%，不含相应同位素 ISTD 的目标物的回收率可接受标准则为 40%–140%。在所有三种基质中，鸡蛋中核心 PFAS 的重复性可接受标准为 ≤ 20%、牛奶和婴儿配方奶粉中核心 PFAS 的重复性可接受标准为 ≤ 25%、包含相应同位素 ISTD 的所有其他 PFAS 目标物重复性可接受标准为 ≤ 25%，不包含相应同位素 ISTD 的其他 PFAS 目标物的重复性 (RSD%) 可接受标准为 ≤ 30%。

最终方法验证结果包括每种基质中的三个 QC 浓度，包括 LOQ、中等浓度 QC 和高浓度 QC。验证方法的 LOQ 列于表 6 中。中等浓度 QC 报告为 LOQ 的 5–10 倍，高浓度 QC 报告为 LOQ 的 20–50 倍。牛奶中的 6:2 FTS 除外，由于该目标物以明显较高的含量存在于样品基质对照中，因此仅报告了 0.5 µg/kg 一个浓度。

图 7 展示了婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中 PFAS 分析的方法验证回收率和重复性 (RSD) 汇总。总体而言，对于所检测的食品基质中的所有 30 种目标物，该方法均可提供符合可接受标准的回收率和重复性结果。在所有基质中，所有加标浓度的核心 PFAS 目标物均得到了可接受的回收率 (80%–120%) 和 RSD (< 20%)。与不含相应同位素标记 ISTD 的目标物相比，包含相应同位素标记 ISTD 的目标物所得到的定量结果更出色。

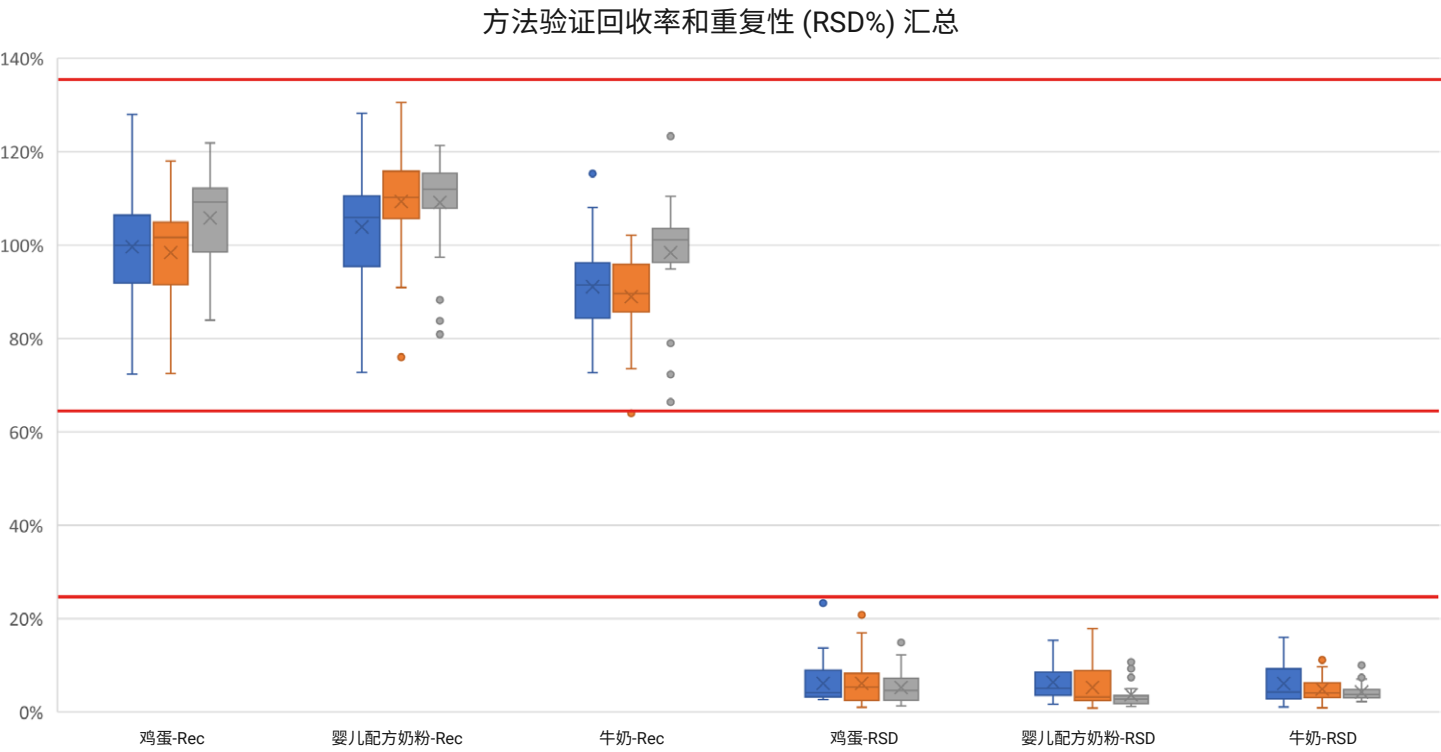


图 7. 婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中 PFAS 分析方法验证的回收率 (Rec) 和重复性 (RSD%) 汇总

结论

本研究开发并验证了一种用于分析婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中 30 种 PFAS 目标物的简单、快速且可靠的方法，该方法首先使用 QuEChERS 萃取，随后通过 Agilent Captiva EMR PFAS Food II 小柱进行混合模式通过式净化，最后进行 LC/MS/MS 检测。与传统的 dSPE 净化相比，这种新型净化方法在基质去除率、PFAS 回收率和样品体积回收率方面均有显著改善。该方法也更为简便，节省时间和精力，从而提高实验室的整体分析效率。整个方法经过验证，符合可接受标准，并且方法性能满足 AOAC SMPR 2023.003 中所述的要求。

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 on 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. EPA method 533 Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (EPA 533:2019)
4. EPA method 1633 Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS (EPA 1633:2024)
5. Genualdi, S.; Young, W.; Peprah, E.; et al. Analyte and Matrix Method Extension of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Food and Feed, *Anal. and Bioanal. Chem.* **2024**, 416, 627–633. doi: 10.1007/s00216-023-04833-1
6. Hwang, S. H.; Ryu, S. Y.; Seo, D.; et al. Development of a Method Using QuEChERS and LC-MS/MS for Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Rice Matrix, *Food Chem.* **2024**, 445, 138687. doi: 10.1016/j.foodchem.2024.138687

查找当地的安捷伦客户中心：

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

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE90981738

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，2024
2024 年 7 月 2 日，中国出版
5994-7366ZHCN