

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

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

作者

Limian Zhao 和
Matthew Giardina
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了对水果、蔬菜和果汁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。该方法首先使用 QuEChERS 萃取，随后通过 Agilent Captiva EMR PFAS Food I 小柱进行增强型脂质去除 (EMR) 混合模式通过式净化，最后进行 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。结果表明，该方法满足分析农产品和果汁中的四种核心 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)）以及其余 26 种 PFAS 目标物所需的定量限 (LOQ)、回收率和重现性。

前言

食品中 PFAS 残留的测定已成为人们日益关注的话题之一，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核心 PFAS 化合物（即 PFOS、PFOA、PFNA 和 PFHxS）实施了规定^[1]。2023 年 11 月，AOAC 发布了用于分析农产品、饮料、乳制品、鸡蛋、海产品、肉类产品和饲料中 30 种 PFAS 的 SMPR 2023.003^[2]。

Agilent Captiva EMR PFAS Food 小柱专门针对食品中的 PFAS 分析而开发和优化。设计了两种小柱类型（I 和 II），以涵盖各种食品基质。本研究的目的是开发和验证一套用于测定新鲜水果和蔬菜以及果汁中 30 种 PFAS 的完整工作流程，该工作流程首先使用 QuEChERS 萃取，随后通过 Captiva EMR PFAS Food I 小柱进行 EMR 混合模式通过式净化，最后用 Agilent 6470B 三重四极杆液质联用系统进行检测。本研究使用六种代表性食品基质，包括葡萄、生菜、蘑菇、胡萝卜、番茄和橙汁。

实验部分

化学品与试剂

天然 PFAS 和同位素标记的 PFAS 认证标准溶液购自 Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada)。甲醇 (MeOH)、乙腈 (ACN) 和异丙醇 (IPA) 购自 VWR (Radnor, PA, U.S.)。乙酸和乙酸铵购自 MilliporeSigma (Burlington, MA, U.S.)。

溶液与标准品

用 MeOH 稀释认证标准品，配制三种天然 PFAS 储备液，最终浓度分别为 2、20 和 200 ng/mL。然而，对于 PFBA 和 PFPeA，将浓度分别调高至 10 倍和 5 倍。它们还用于制备基质预加标质量控制 (QC) 样品。用 MeOH 稀释经认证标准品，制得浓度为 100 ng/mL 的同位素标记 PFAS 溶液，并将其用作内标 (ISTD)。所有标准品均储存于 4 °C，并在两周内使用。

在 MeOH 中使用天然 PFAS 和 ISTD 加标溶液制备天然 PFAS 目标物的浓度为 10、20、50、100、200、500、1000、2000 和 5000 ng/L 且 ISTD 浓度为 1000 ng/L 的纯校准标样。

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

设备与材料

本研究采用由 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 液相色谱系统进行。该液相色谱系统与 Agilent 6470B LC/TQ 系统联用。使用 MassHunter 工作站软件 10.1 版采集数据。数据分析采用 MassHunter 定量分析软件 10.0 版。

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)
- CentriVap 和 CentriVap 冷阱 (Labconco, MO, U.S.)
- 超声波清洗器 (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 Agilent InfinityLab PFC 延迟柱（4.6 × 30 mm；部件号 5062-8100）。使用 Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 色谱柱（95 Å, 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）进行色谱分离。

所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 I 小柱，6 mL，340 mg（部件号 5610-2230）
- 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）
- 离心管和管盖，50 mL，50/包（部件号 5610-2049）
- 离心管和管盖，15 mL，100/包（部件号 5610-2039）

对研究中使用的所有消耗品进行了检测，确认其 PFAS 清洁度可接受。

LC/MS/MS 仪器条件

液相色谱二元泵条件列于表 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) 采集质谱仪数据。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。6470B LC/TQ dMRM 采集设置列于表 3 中。

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 10.00 µL 水 – 吸取 20.00 µL 样品 – 清洗进样针 – 吸取 50.00 µL 水 – 从空气中取 10.00 µL 混合五次 – 进样 | | | | |
| 多重清洗 | 步骤 | 溶剂 | 时间 (s) | 针座反冲 | 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 |

表 3. LC/MS/MS 采集设置

| 化合物 | 保留时间 (min) | 母离子 (m/z) | 子离子 (m/z) | 碎裂电压 (V) | 碰撞能量 (V) | 碰撞池加速电压 (V) |
|-------|------------|-----------|-------------------|----------|---------------|-------------|
| PFBA | 4.8 | 213 | 169 | 72 | 8 | 2 |
| PFPeA | 5.3 | 263 | 219 | 72 | 4 | 2 |
| PFHxA | 5.9 | 313 | 269 119 | 72 | 8 24 | 2 |
| PFHpA | 6.7 | 363 | 319 169 | 72 | 8 16 | 2 |
| PFOA | 7.6 | 413 | 369 219 | 72 | 8 16 | 2 |
| PFNA | 8.5 | 463 | 419 219 169 | 72 | 8 16 20 | 2 |

| 化合物 | 保留时间 (min) | 母离子 (m/z) | 子离子 (m/z) | 碎裂电压 (V) | 碰撞能量 (V) | 碰撞池加速电压 (V) |
|--------------|------------|-----------|-------------------|----------|-----------------|-------------|
| PFDA | 9.3 | 513 | 469 269 219 | 72 | 12 16 20 | 2 |
| PFUnDA | 9.9 | 563 | 519 319 269 | 100 | 12 20 20 | 2 |
| PFDODA | 10.3 | 613 | 569 319 269 | 100 | 8 20 24 | 2 |
| PFTTrDA | 10.8 | 663 | 619 319 169 | 100 | 12 20 32 | 2 |
| PFTeDA | 11.2 | 713 | 669 219 169 | 100 | 12 28 32 | 2 |
| PFBS | 5.4 | 299 | 99 80 | 154 | 34 36 | 2 |
| PFPeS | 6.0 | 349 | 99 80 | 144 | 40 44 | 2 |
| PFHxS | 6.8 | 399 | 99 80 | 156 | 40 56 | 2 |
| PFHpS | 7.6 | 449 | 99 80 | 148 | 42 50 | 2 |
| PFOS | 8.5 | 499 | 99 80 | 148 | 50 54 | 2 |
| PFNS | 9.3 | 549 | 99 80 | 148 | 52 56 | 2 |
| PFDS | 9.9 | 599 | 99 80 | 148 | 56 60 | 2 |
| PFUnDS | 10.3 | 649 | 99 80 | 132 | 56 76 | 2 |
| PFDOS | 10.7 | 699 | 99 80 | 156 | 62 67 | 2 |
| PFTTrDS | 11.1 | 749 | 99 80 | 185 | 64 80 | 4 |
| PFOSA | 10.0 | 498 | 169 78 48 | 150 | 36 36 110 | 3 |
| 9CI-PF3ONS | 9.0 | 531 | 351 83 | 150 | 28 32 | 3 |
| 11CI-PF3OUdS | 10.1 | 631 | 451 83 | 150 | 36 32 | 2 |
| HFPO-DA | 6.1 | 285 | 185 169 119 | 50 | 20 4 32 | 5 |
| DONA | 6.8 | 377 | 251 85 | 50 | 8 32 | 5 |
| 4:2 FTS | 5.9 | 327 | 307 81 80 | 150 | 20 36 42 | 2 |
| 6:2 FTS | 7.5 | 427 | 407 81 80 | 150 | 30 32 58 | 2 |
| 8:2 FTS | 9.3 | 527 | 507 81 80 | 200 | 30 46 50 | 4 |
| 10:2 FTS | 10.4 | 627 | 607 81 80 | 208 | 34 42 54 | 4 |

表 3. LC/MS/MS 采集设置 (接上页)

| 化合物 | 保留时间 (min) | 母离子 (m/z) | 子离子 (m/z) | 碎裂电压 (V) | 碰撞能量 (V) | 碰撞池 加速电压 (V) |
|---------------------------------------|---------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------------|
| ¹³ C ₂ -4:2 FTS | 5.87 | 329 | 309 | 150 | 24 | 2 |
| ¹³ C ₂ -6:2 FTS | 7.55 | 429 | 409 | 150 | 28 | 2 |
| ¹³ C ₂ -8:2 FTS | 9.29 | 529 | 509 | 200 | 28 | 4 |
| ¹³ C ₂ -PFDoA | 10.35 | 615 | 570 | 90 | 12 | 2 |
| ¹³ C ₂ -PFTeDA | 11.17 | 715 | 670 | 90 | 12 | 2 |
| ¹³ C ₃ -HFPO-DA | 6.15 | 287 | 169 | 64 | 4 | 5 |
| ¹³ C ₃ -PFBS | 5.39 | 302 | 80 | 130 | 44 | 2 |
| ¹³ C ₃ -PFHxS | 6.76 | 402 | 80 | 156 | 48 | 2 |
| ¹³ C ₄ -PFBA | 4.78 | 217 | 172 | 72 | 8 | 2 |
| ¹³ C ₄ -PFHpA | 6.72 | 367 | 322 | 72 | 8 | 2 |
| ¹³ C ₅ -PFHxA | 5.93 | 318 | 273 | 72 | 8 | 2 |
| ¹³ C ₅ -PFPeA | 5.29 | 268 | 223 | 72 | 4 | 2 |
| ¹³ C ₆ -PFDA | 9.3 | 519 | 474 | 72 | 8 | 2 |
| ¹³ C ₇ -PFUnDA | 9.88 | 570 | 525 | 100 | 8 | 2 |
| ¹³ C ₈ -PFOS | 7.6 | 421 | 376 | 72 | 8 | 2 |
| ¹³ C ₈ -PFOA | 8.52 | 507 | 80 | 148 | 54 | 2 |
| ¹³ C ₈ -PFOSA | 10 | 506 | 78 | 150 | 36 | 3 |
| ¹³ C ₉ -PFNA | 8.51 | 472 | 427 | 72 | 8 | 2 |
| TUDCA | 6.8 | 498 | 124 80 | 146 280 | 53 80 | 4 |
| TCDCa | 8.6 | 498 | 124 80 | 114 280 | 65 80 | 4 |
| TDCA | 9.0 | 498 | 124 80 | 146 280 | 69 80 | 4 |

样品前处理

有机水果和蔬菜以及橙汁（含果肉）购自当地超市。将水果和蔬菜用水清洗，切成小块，然后在 -20 °C 至少冷冻过夜。使用机械搅拌器将冷冻的小块共混成细粉。该细粉可直接用于样品前处理或短期储存于 -20 °C。橙汁直接取样，不经处理。

在农产品和果汁样品前处理中，均使用 10 g 样品进行萃取。将天然 PFAS 和 ISTD 加标溶液适当加入 QC 样品中，仅将 ISTD 加标溶液加入基质空白中。加标后，将样品涡旋 10-15 s。然后按照图 1 所述的前处理程序对样品进行前处理。



图 1. 用于水果、蔬菜和果汁中 PFAS 分析的样品前处理程序

方法验证

基于对校准研究、方法 LOQ 确定以及回收率准确度和精度的评价，对该方法进行了验证。由于农产品中的目标物 LOQ 要求不同且针对 PFOA、PFOS、PFNA 和 PFHxS 的 LOQ 要求极低^[1]，因此制备 7 个预加标 QC 浓度样品，每个浓度下包含 4–5 份平行样品。此外，制备基质空白（5–7 份平行样品），用于定量分析基质对照样品中的目标物。这对于准确度评估很重要，因为基质对某些 PFAS 的影响是不可避免的。对于 28 种 PFAS，预加标 QC 样品中的 PFAS 加标浓度为 0.001、0.002、0.004、0.01、0.02、0.1 和 0.2 µg/kg（婴儿食品中的 PFBA 加标浓度为 10 倍，PFPeA 加标浓度为 5 倍）。所有预加标 QC 样品和基质空白中的 ISTD 加标浓度均为 0.1 µg/kg。

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提供全面的基质去除。通过式净化是一种简单而高效的程序，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各种基质干扰物质，同时允许目标物通过。Captiva EMR PFAS Food I 小柱所含的吸附剂更少，配方更简单，推荐用于植物源性新鲜食品和经过加工的新鲜食品，如水果和蔬菜、婴儿食品以及果汁。Captiva EMR PFAS Food II 小柱含有更多的吸附剂，配方更复杂，推荐用于动物源性新鲜食品和加工食品，如牛奶、鸡蛋、肉类、鱼类和婴儿配方奶粉；植物源性干种子饲料和食品；以及油类。

水果和蔬菜被视为复杂度较低的食品基质，基于 QuEChERS 萃取以及随后的分散 SPE (dSPE) 净化的样品前处理已广泛用于许多水果和蔬菜中的农药检测。dSPE 净化被用于食品基质中的 PFAS 分析，但它会导致大量 PFAS 丢失^[3]。这一点在我们针对不同净化方法对葡萄提取物中的 PFAS 回收率的研究中得到证实。图 2 显示了使用不同净化方法所得到的葡萄提取物中 PFAS 的回收率。EMR 混合模式通过式净化可提供优异的 PFAS 目标物回收率（范围为 89%–114%，RSD 为 5%）；而 dSPE 净化使许多 PFAS 目标物的回收率较低，导致回收率范围宽，使用 dSPE 1 净化时回收率为 47%–105% 且 RSD 为 20%，使用 dSPE 2 净化时回收率为 63%–109% 且 RSD 为 14%。

EMR 混合模式通过式净化还表现出对农产品基质的高效基质去除效果。对于植物源性新鲜农产品，基质色素可能含量很高，因此需要高效去除色素。图 3 展示了使用 Captiva EMR PFAS Food I 小柱通过 EMR 混合模式通过式净化所实现的高效农产品样品基质色素去除。

除 PFAS 目标物回收率和基质去除率得到改善以外，EMR 混合模式通过式净化所提供的另一个重要特征是更高的样品体积回收率。样品体积回收率通常是食品中 PFAS 分析的关键参数，因为所需 LOQ 处于低至中等 ppt 水平，需要使用后浓缩步骤以提高方法灵敏度。与传统 dSPE 净化时约 50% 的样品体积损失相比，EMR 通过式净化可提供高于 90% 的体积回收率，从而便于实施浓缩后处理并实现一致的样品复溶。

完整方法验证

根据 AOAC SMPR 指南，对用于测定五种代表性水果和蔬菜以及橙汁中 30 种 PFAS 目标物的新方法进行了验证。该方法需要满足 PFAS 目标物 LOQ 的要求，即核心 PFAS 目标物 ≤ 0.01 µg/kg；PFBA 和 PFPeA ≤ 1 µg/kg；其余 PFAS 目标物 ≤ 0.1 µg/kg。

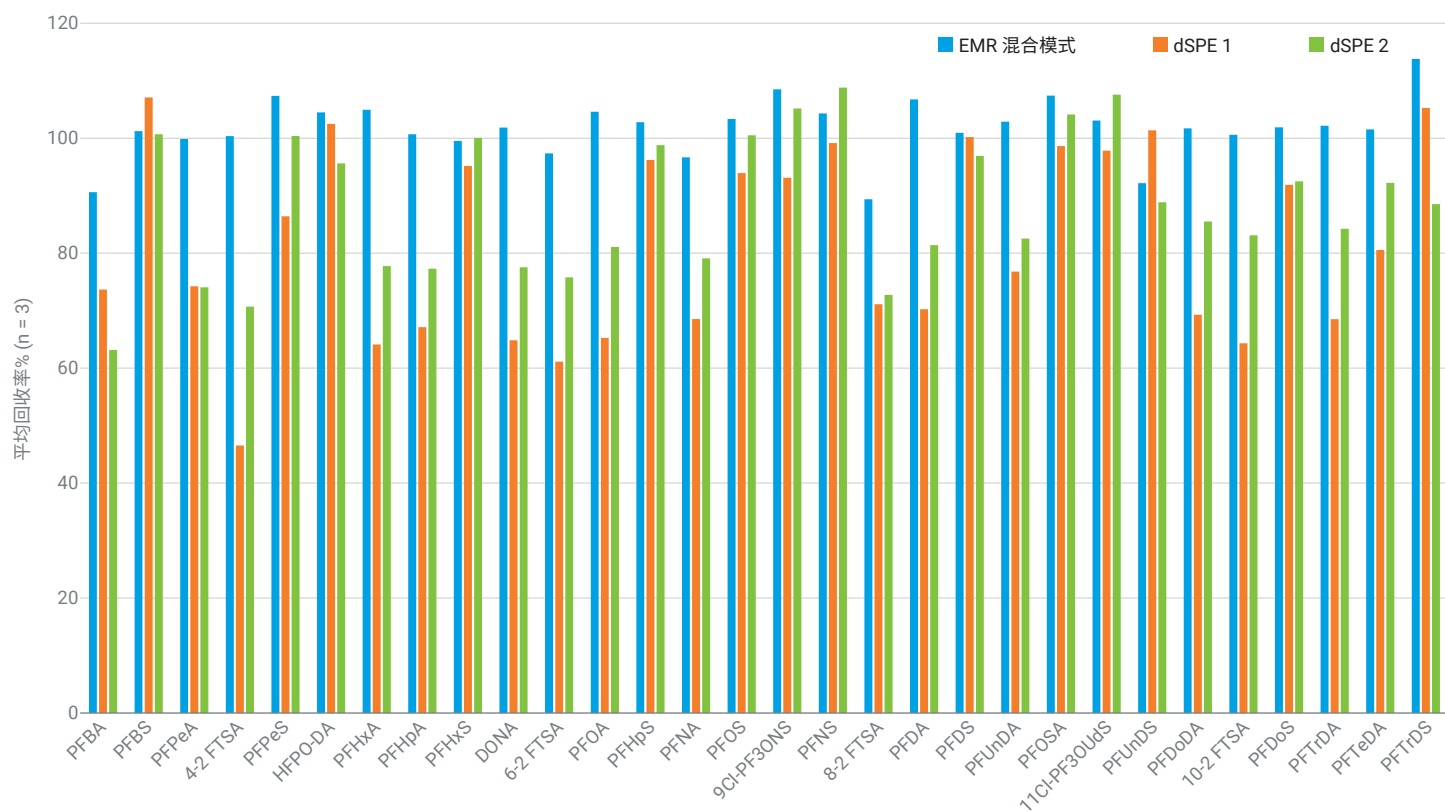
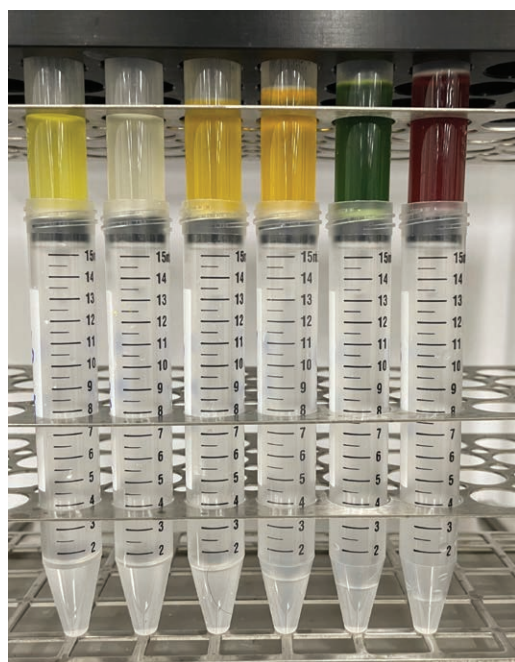


图 2. 采用 Agilent Captiva EMR PFAS Food I 小柱进行混合模式通过式净化或采用传统 dSPE 净化方法，在样品净化程序后得到的葡萄提取物中 PFAS 的回收率

A 样品粗提取物通过式净化



B 经过（左图）和未经（右图）EMR 混合模式通过式净化处理的样品提取物外观

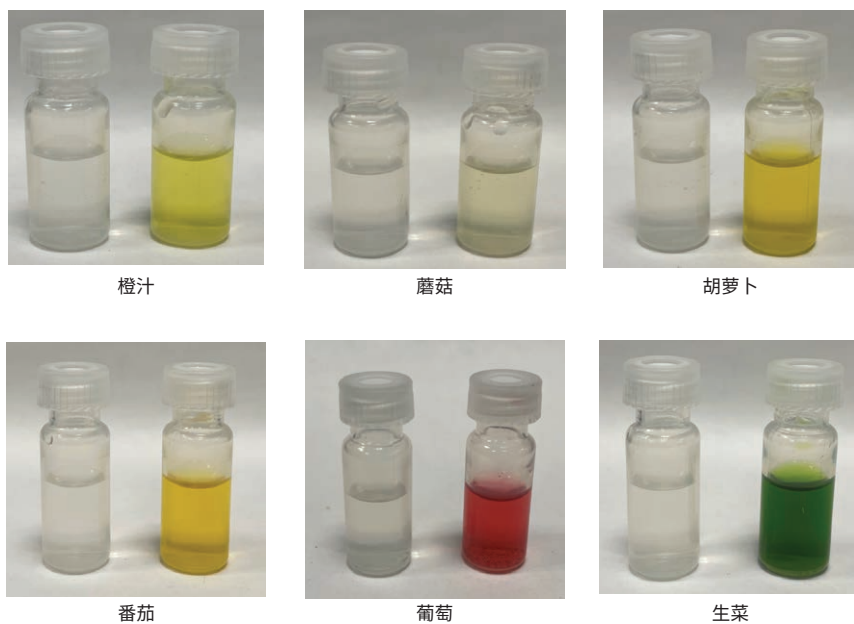


图 3. 使用 Captiva EMR PFAS Food I 小柱对水果、蔬菜和果汁提取物进行通过式净化 (A)；六种基质中经过（左图）和未经（右图）EMR 混合模式通过式净化处理的样品提取物外观 (B)

方法 LOQs 和验证水平

在本研究中评估的食品基质均显示基质空白中少数 PFAS 目标物的检测结果呈阳性。使用基质背景校正，就目标物回收率对方法进行验证。制备 5-7 份基质空白平行样品。基于基质空白检测结果，根据以下公式计算最低方法可报告 LOQs：

$$LOQ_{最低} = 10 \times SD_{MBs}$$

其中：

- $LOQ_{最低}$ 是方法的最低可报告定量限
- SD_{MBs} 是在 5-7 份基质空白平行样品中检测到的目标物浓度的标准偏差

然后基于等于或高于最低可报告 LOQ 的最低经验证 QC 加标浓度来确定方法 LOQ。表 4 显示了针对 6 份平行样品中各目标物计算得出的最低可报告 LOQ (LOQ_{cal}) 以及经验证的方法 LOQ (LOQ_{val})。

除蘑菇基质中的 PFNA 和胡萝卜基质中的 PFOS 外，其他核心 PFAS 目标物的经验证的方法 LOQ 均低于或等于六种基质中所需的 LOQ。蘑菇中 PFNA 和胡萝卜中的 PFOS 具有更高的经验证的方法 LOQ（分别为 0.01 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.02 $\mu\text{g/kg}$ ），原因在于这两种目标物分别以明显较高的含量存在于两种食品基质中。对于核心 PFAS 目标物，还考察了低于 0.01 $\mu\text{g/kg}$ 的 LOQ。总体而言，在检测的产品基质中，经验证 50% 的核心 PFAS 目标物在样品中的 LOQ 低于或等于 0.004 $\mu\text{g/kg}$ 。其余 50% 的核心 PFAS 目标物不具有经验证的低于 0.01 $\mu\text{g/kg}$ 水平的 LOQ 的主要原因在于这些 PFAS 目标物存在于样品基质空白。LC/MS/MS 仪器灵敏度也具有一定的影响。与使用 Agilent 6495D LC/TQ 得到的婴儿食品中核心 PFAS 目标物的经验证的方法 LOQ 相比^[5]，当基质背景不影响 LOQ 测定时，使用 Agilent 6470B LC/TQ 验证的农产品中 $LOQ < 0.01 \mu\text{g/kg}$ 的核心 PFAS 目标物数量较少。这证实 6495D LC/TQ 所提供的更高的仪器灵敏度能够支持更低 LOQ 水平下的方法验证。其他 PFAS 目标物均达到所需的 LOQ，但胡萝卜中的 4:2 FTS 和 6:2 FTS 除外，其中由于目标物以明显较高的含量存在于胡萝卜中，因此方法 LOQ 更高。图 4 显示了番茄中基质空白以及经验证的方法 LOQ QC 样品中的核心目标物（均低于 0.01 $\mu\text{g/kg}$ ）的色谱图。

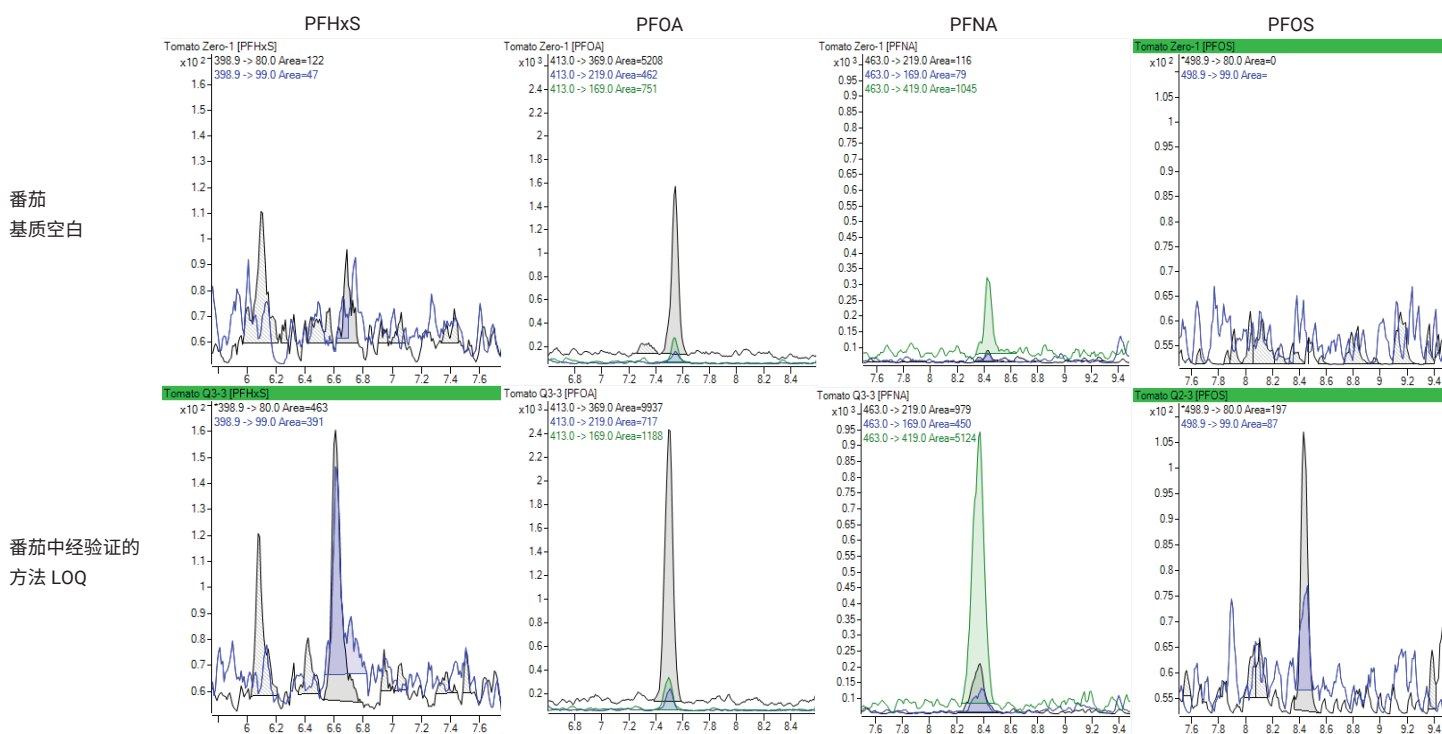


图 4. 番茄基质空白（上图）和经验证的方法 LOQ QC 样品（下图）中的核心 PFAS 目标物（包括 PFHxS (0.004 $\mu\text{g/kg}$)、PFOA (0.004 $\mu\text{g/kg}$)、PFNA (0.004 $\mu\text{g/kg}$) 和 PFOS (0.002 $\mu\text{g/kg}$)）的色谱图

表 4. 新鲜农产品和果汁中 30 种目标物的方法最低可报告 LOQ (LOQ_{cal}) 和经验证的 LOQ (LOQ_{val})

| 目标物 | 新鲜农产品和果汁中的方法 LOQ (µg/kg) | | | | | | | | | | | |
|--------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 生菜 | | 蘑菇 | | 胡萝卜 | | 葡萄 | | 橙汁 | | 番茄 | |
| | LOQ _{cal} | LOQ _{val} | LOQ _{cal} | LOQ _{val} | LOQ _{cal} | LOQ _{val} | LOQ _{cal} | LOQ _{val} | LOQ _{cal} | LOQ _{val} | LOQ _{cal} | LOQ _{val} |
| PFBA | 0.142 | 0.2 | 0.143 | 0.2 | 0.138 | 0.2 | NA | 0.1 | NA | 0.2 | 0.273 | 1 |
| PFPeA | NA | 0.01 | 0.003 | 0.01 | 0.007 | 0.01 | 0.005 | 0.01 | 0.005 | 0.01 | 0.001 | 0.01 |
| PFBS | 0.001 | 0.01 | 0.004 | 0.01 | 0.008 | 0.01 | 0.006 | 0.01 | 0.002 | 0.01 | 0.005 | 0.01 |
| 4:2 FTS | 0.038 | 0.1 | NA | 0.01 | 0.195 | 0.2 | 0.017 | 0.1 | 0.003 | 0.01 | 0.042 | 0.1 |
| PFPeS | NA | 0.01 | 0.004 | 0.01 | NA | 0.01 | 0.009 | 0.01 | 0.012 | 0.02 | NA | 0.01 |
| PFHxA | NA | 0.02 | 0.004 | 0.01 | NA | 0.02 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| HFPO-DA | NA | 0.1 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFHpA | 0.001 | 0.01 | 0.003 | 0.01 | NA | 0.01 | 0.004 | 0.01 | 0.003 | 0.01 | 0.002 | 0.01 |
| PFHxS* | 0.002 | 0.01 | 0.002 | 0.004 | NA | 0.01 | 0.003 | 0.01 | NA | 0.01 | 0.003 | 0.004 |
| DONA | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.1 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| 6:2 FTS | 0.099 | 0.1 | 0.01 | 0.01 | 0.104 | 0.2 | NA | 0.01 | 0.013 | 0.02 | NA | 0.01 |
| PFOA* | 0.003 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.009 | 0.01 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.01 | 0.002 | 0.004 |
| PFHpS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFNA* | 0.002 | 0.002 | 0.018 | 0.1 | 0.004 | 0.004 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.004 |
| PFOS* | 0.001 | 0.002 | NA | 0.002 | 0.015 | 0.02 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.004 | NA | 0.002 |
| 9CI-PF3ONS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | 0.001 | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| 8:2 FTS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | 0.002 | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFNS | 0.001 | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | 0.001 | 0.01 | NA | 0.01 | 0.003 | 0.01 |
| PFDA | NA | 0.01 | 0.011 | 0.1 | 0.001 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | 0.002 | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFDS | 0.01 | 0.01 | 0.004 | 0.01 | 0.003 | 0.01 | NA | 0.01 | 0.000 | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFUnDA | 0.002 | 0.01 | 0.012 | 0.1 | 0.003 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | 0.002 | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFOSA | NA | 0.01 | 0.1 | 0.01 | 0.003 | 0.02 | 0.002 | 0.01 | NA | 0.02 | 0.003 | 0.01 |
| 11CI-PF3OUdS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | 0.008 | 0.02 | NA | 0.01 |
| PFUnDS | 0.004 | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.02 | 0.001 | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFDoDA | 0.001 | 0.01 | 0.006 | 0.01 | 0.004 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | 0.003 | 0.01 |
| 10:2 FTS | 0.001 | 0.01 | NA | 0.01 | 0.001 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFDoS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.02 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFTrDA | NA | 0.01 | 0.004 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | NA | 0.01 | 0.001 | 0.01 | 0.001 | 0.01 |
| PFTrDS | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | NA | 0.01 | 0.002 | 0.01 | NA | 0.01 |
| PFTeDA | 0.001 | 0.01 | 0.003 | 0.01 | 0.002 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | 0.001 | 0.01 |

* 核心 PFAS 目标物
红色标记的结果表明方法 LOQ_{val} 高于 AOAC SMPR 要求

方法校准

使用 18 种 PFAS 同位素标记的 ISTD，可以将相同的标准品校准曲线用于对不同食品基质样品中的 PFAS 进行定量分析。因此，不需要针对每种食品基质绘制基质匹配校准曲线。由此显著提高了样品检测效率，节省了时间和成本，并改善了样品分析一致性。

校准曲线范围是基于食品基质中所需的 LOQs、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。由于农产品中所需的 LOQ 水平较低，因此使用的校准范围为 10–5000 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 R² 均高于 0.99。

方法准确度与精度

对方法回收率和重现性进行了验证。对于包含相应同位素 ISTD 的 PFAS 目标物，针对农产品的可接受标准为回收率 65%–135% 且 $RSD \leq 25\%$ ；对于不含相应同位素 ISTD 的 PFAS 目标物，可接受标准为回收率 40%–140% 且 $RSD \leq 30\%$ ^[2]。针对方法验证报告了三个浓度（包括 LOQ 以及中等浓度和高浓度）的预加标 QC。以下目标物除外：番茄中的 PFBA 和 4:2 FTS；生菜中的 4:2 FTS、PFHxA、6:2 FTS 和 PFOSA；胡萝卜中的 4:2 FTS、DONA 和 6:2 FTS；以及葡萄中的 4:2 FTS，其中由于目标物分别以明显较高的含量存在于样品基质对照中，因此仅有两个或一个浓度结果可报告。

图 5 显示了六种所检测的农产品和果汁基质中 PFAS 分析的方法验证回收率和重现性 (RSD) 汇总。总体而言，对于食品基质中的 PFAS 目标物，该方法提供了符合可接受标准的回收率和重现性结果。与不含相应同位素标记的 ISTD 的目标物相比，包含相应同位素标记的 ISTD 的目标物所得到的定量结果更出色；且所有离群值均来自不含相应同位素标记的 ISTD 的目标物，尤其是对于 10:2 FTS，由于基质增强效应，该目标物在葡萄、生菜和蘑菇中具有不可接受的显著偏高的回收率。

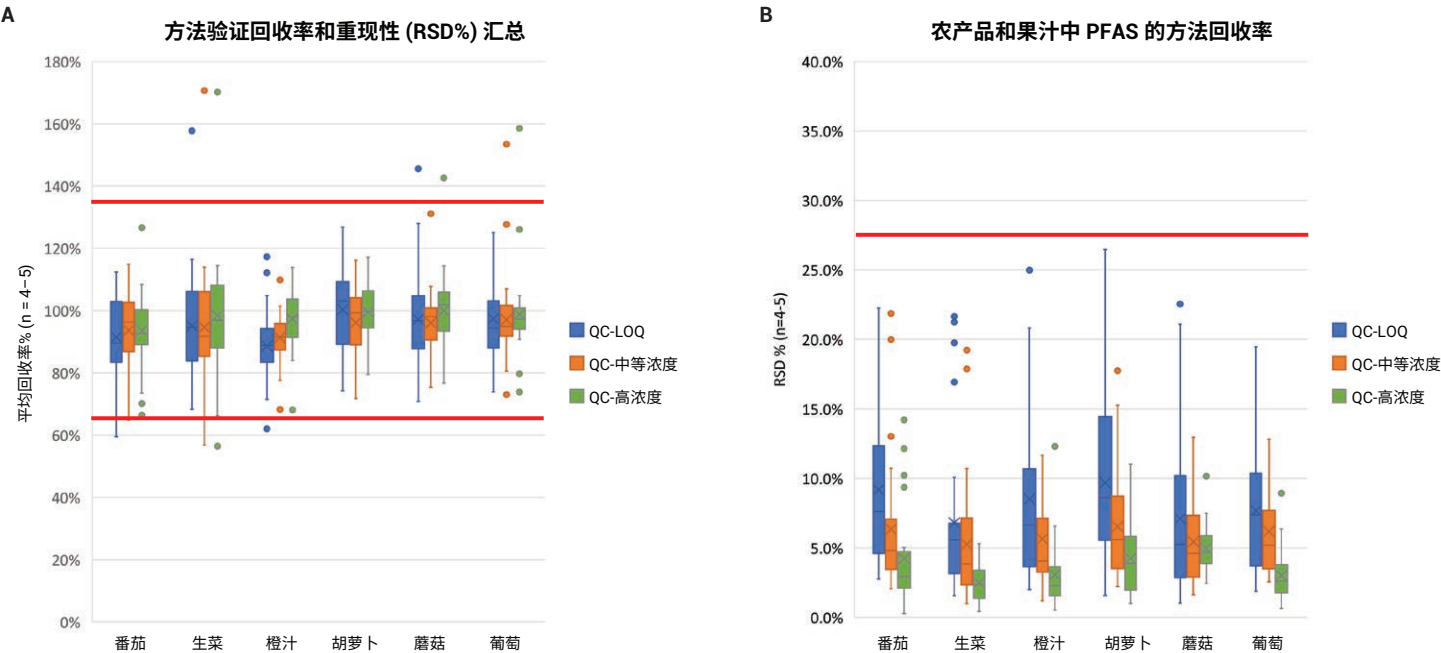


图 5. 农产品和果汁中 30 种 PFAS 的方法回收率 (A) 和重现性 (B) 结果汇总

结论

本研究开发并验证了一种用于分析六种农产品和果汁基质中 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 I 小柱进行 EMR 混合模式通过式净化，最后进行 LC/MS/MS 检测。与传统 dSPE 净化相比，所开发的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得到显著改善。该样品净化方法简单，能够节省时间和精力，从而提高整体实验室分析效率。使用可接受标准对整个方法进行验证，结果表明方法性能符合 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 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. 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
4. Zhao, L.; Giardina, M.; Parry, E. 测定婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中的 30 种全氟烷基和多氟烷基化合物，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-7366ZHCN，**2024**
5. Zhao, L.; Giardina, M.; Parry, E. 测定婴儿食品中的 30 种全氟烷基和多氟烷基化合物 (PFAS)，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-7367ZHCN，**2024**

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

DE95122811

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 6 月 10 日，中国出版
5994-7369ZHCN