

测定鱼油、咖啡粉和蛋白粉中的 30 种 PFAS

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

作者

Limian Zhao, Emily Parry
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了鱼油、咖啡粉和蛋白粉中 30 种全氟烷基和多氟烷基化合物 (PFAS) 多组分分析方法的开发和验证。该方法首先进行 QuEChERS 萃取，随后使用 Agilent Captiva EMR PFAS Food II 小柱进行增强型基质去除 (EMR) 混合模式通过式净化，最后进行液相色谱/三重四极杆质谱 (LC/TQ) 检测。方法核心优势包括：精简高效的样品前处理、采用 Agilent 1260 Infinity II Hybrid Multisampler 直接进样、Agilent 6495D LC/TQ 高灵敏度检测，以及使用纯标准标样曲线实现可靠定量。遵循 AOAC 标准方法性能要求 (SMPR) 2023.003 指南对方法进行了验证，评估了方法适用性、灵敏度、准确度和精密度。在三种食品基质中，该方法针对全部 30 种目标 PFAS 化合物，均满足定量限 (LOQs)、回收率及重复性 (RSD) 相关要求。

前言

近年来，食品中 PFAS 残留检测越来越受关注。2023 年 4 月，欧盟委员会针对四种 PFAS 化合物实施了相关监管规定，包括：PFOS、PFOA、PFNA 和 PFHxS。这些规定适用于蛋类、鱼类、海鲜、肉类和内脏等各类食品^[1]。2023 年 11 月，AOAC 发布了 SMPR 2023.003 标准，明确了 11 类食品中 30 种 PFAS 化合物的检测性能要求，涵盖农产品、咖啡、牛奶、乳制品和植物蛋白粉、蛋类、海鲜、鱼肉及陆生动物肉、陆生动物可食用内脏、鱼油、婴幼儿食品，以及宠物食品与动物饲料^[2]。

采用 QuEChERS 萃取样品，然后使用 Captiva EMR PFAS Food I 和 II 小柱进行 EMR 混合模式通过式净化，已被证实是一种精简、高效且可靠的样品前处理方案。该方案在八类食品基质中均表现出优异的定量性能，符合欧盟及 AOAC SMPR 标准要求^[3-8]。本研究将该方法的适用范围扩展至其余三类食品：鱼油、咖啡和植物蛋白粉，证明了该工作流程适用于 AOAC SMPR 2023.003 规定的所有食品类别的 PFAS 分析。

此外，通过整合 Agilent 1260 Infinity II Hybrid Multisampler，借助其 FEED 进样模式进一步优化了仪器方法，实现了 EMR 通过式净化后样品洗脱液的直接进样。这一改进使本研究中三类食品基质的分析无需再进行干燥和复溶步骤。改进后的方案不仅简化了工作流程，而且将样品前处理时间缩短了 50%。该方法可进一步推广应用至其他对定量限 (LOQ) 要求相对宽松的食品类别，例如肉类、鱼类、蛋类、动物饲料及可食用内脏。

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 MilliporeSigma (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 加标溶液的配制浓度为：PFBA、9Cl-PF3ONS、11Cl-PF3OUdS、HFPO-DA、DONA、4:2 FTS、6:2 FTS 和 8:2 FTS 为 100 ng/mL，PFPeA 为 50 ng/mL，其余 21 种化合物为 25 ng/mL。配制的 ISTD 加标溶液中，所有 18 种同位素标记 ISTD 化合物的浓度均为 100 ng/mL。

使用上述加标溶液配制校准曲线纯标准溶液（最终溶剂为含 1% 乙酸的乙腈），具体浓度详见表 1。

配制完成后，所有校准标样均加入 10% 的水进行稀释，充分混匀后用于 LC/TQ 进样分析。增加此稀释步骤是因为在使用 EMR 小柱进行样品净化过程中会引入额外的 10% 稀释，因此增加此步骤以确保校准标样与样品提取物之间的一致性。

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转移到一组带有聚丙烯 (PP) 内插管的样品瓶中，用于仪器进样。标准溶液在使用前需要充分恢复至室温，可采用超声加速回温。这一步骤对于防止样品瓶中长链 PFAS 分析物的损失至关重要。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/TQ 分析中出现进样误差。

表 1. 校准曲线标准溶液

天然 PFAS 或 ISTD	校准标样 (ng/mL)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PFBA, 9Cl-PF3ONS, 11Cl-PF3OUdS, HFPO-DA, DONA, 4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS	NA	0.008	0.02	0.04	0.2	0.4	2.0	4.0	8.0	20.0
PFPeA	NA	0.004	0.01	0.02	0.1	0.2	1.0	2.0	4.0	10.0
PFHxA, PFBS, PFHpA, PFPeS, PFHxS, PFOA, PFNA, PFHpS, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTDA, PFOS, PFNS, PFDS, PFUnDS, PFDoS, PFTrDS, PFOSA, 10:2 FTS	NA	0.002	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0	5.0
ISTD	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

在 990 mL 乙腈中加入 10 mL 冰乙酸，制备含 1% 乙酸的乙腈萃取溶剂，并于室温下储存。液相色谱流动相 A 为 5 mM NH₄OAc 水溶液，流动相 B 为 95:5 乙腈/水。针头清洗溶剂包括 IPA、水和乙腈。

仪器与材料

本研究使用 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统进行，该液相色谱系统包括 Agilent 1290 Infinity II 二元泵 (G7120A)、Agilent 1260 Infinity II Hybrid Multisampler (G7167C) 和 Agilent 1290 Infinity II 柱温箱 (G7116B)。该液相色谱系统与配备安捷伦喷射流 iFunnel 电喷雾离子源的安捷伦三重四极杆液质联用系统 (G6495D) 联用。采用 Agilent MassHunter 工作站软件进行数据采集和分析。

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，该工具包包括一根 4.6 × 30 mm 的 InfinityLab PFC 延迟柱 (部件号 5062-8100)。色谱分离使用了 Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 色谱柱 (95 Å, 2.1 × 100 mm, 1.8 μm; 部件号 959758-902) 和 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)。

所用样品前处理及其他消耗品包括：

- 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)
- Agilent Captiva EMR PFAS Food II 小柱，6 mL，750 mg (部件号 5610-2232)
- 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/TQ 仪器条件

表 2 列出了 LC 泵条件。

表 2. 用于 LC/TQ 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	95:5 乙腈:水			
梯度	时间 (min)	A%	B%	流速 (mL/min)
	0.00	90	10	0.400
	0.50	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 条件。

表 3. 用于 LC/TQ 的 LC Multisampler 程序

参数	设置			
FEED 进样	模式: FEED 进样			
	吸取样品: 10.00 μL			
	注入速度: 10% 泵流速			
	冲洗模式: 自动			
	与 10.00 μL 空气混合 5 次			
进样流路清洗	进样			
	步骤	任务	溶剂	持续时间/体积
		吸取样品		
	1	外部清洗	1:1 异丙醇:乙腈	10 s
	2	外部清洗	乙腈	10 s
		进样		
	1	内部清洗	2 mM 乙酸铵	150 μL
	2	内部清洗	2 mM 乙酸铵	150 μL
	3	针座清洗	1:1 异丙醇:乙腈	150 μL
	4	针座清洗	乙腈	150 μL
5	再平衡	2 mM 乙酸铵		

液相色谱柱温箱: 恒温, 温度为 40 ± 0.8 °C。

表 4 列出了 MS 电喷雾离子源 (ESI) 设置。

表 4. 质谱仪 ESI 离子源设置

参数	设置
干燥气	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 (负离子)
喷嘴电压	0 V (负离子)
离子模式	负离子模式, 碎裂电压恒定设置为 166 V
iFunnel 模式	除 HFPO-DA 外, 所有化合物均采用标准模式

PFAS 目标物和 ISTDs 的 MS 采集条件来自 PFAS MRM 数据库 (G1736AA)。

样品前处理流程

鱼油、咖啡粉和蛋白粉样品均购自当地超市, 并直接用于提取。分别称取 1 g 蛋白粉或咖啡粉、2 g 鱼油置于 50 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 1 mL 或 2 mL 添加了 ISTDs 的水溶液。

表 5. 为咖啡、蛋白粉和鱼油验证批次制备基质匹配 QC 和基质零点样品

	蛋白粉				咖啡粉				鱼油			
样品 (g)	1				1				2			
稀释倍数	10				10				5			
	样品基质中加标浓度 (µg/kg)											
基质加标样品	21 PFAS	8 PFAS	PFPeA	ISTD	21 PFAS	8 PFAS	PFPeA	ISTD	21 PFAS	8 PFAS	PFPeA	ISTD
零点	--	--	--	2.0	--	--	--	2.0	--	--	--	1.0
QC 1	0.05	0.2	0.1	2.0	0.02	0.08	0.04	2.0	0.025	0.1	0.05	1.0
QC 2	0.08	0.4	0.2	2.0	0.05	0.2	0.1	2.0	0.05	0.2	0.1	1.0
QC 3	0.5	2.0	1.0	2.0	0.5	2.0	1.0	2.0	0.25	1.0	0.5	1.0
QC 4	2.0	8.0	4.0	2.0	2.0	8.0	4.0	2.0	1.0	4.0	2.0	1.0
QC 5	10.0	40.0	20.0	2.0	10.0	40.0	20.0	2.0	2.0	8.0	4.0	1.0

8 种 PFAS 化合物包括 PFBA、HFPO-DA、DONA、4:2 FTS、6:2 FTS、8:2 FTS、9CI-PF3ONS 和 11CI-PF3OUds。

表 5 汇总了预加标 QC 样品的加标详情。根据样品前处理方案, 蛋白粉和咖啡粉进行了 10 倍稀释, 而鱼油进行了 5 倍稀释。因此, QC 样品的加标浓度需同时考虑基质特定的稀释倍数和目标 LOQs 来计算。为保证采用前期建立的校准曲线实现准确定量, 最终乙腈提取物中的 ISTD 理论浓度需严格控制在 0.2 ng/mL, 与校准标样中的 ISTD 浓度保持一致。在 EMR 净化之前, 对样品乙腈提取物加入了 10% 的水进行稀释, 这一稀释操作在校准标样中也同步实施 (参见“溶液与标准品”部分), 因此不会影响最终样品浓度的计算。

加标完成后，将所有样品涡旋 2-3 分钟以达到平衡状态。随后即可按照图 1 所示流程进行萃取操作。

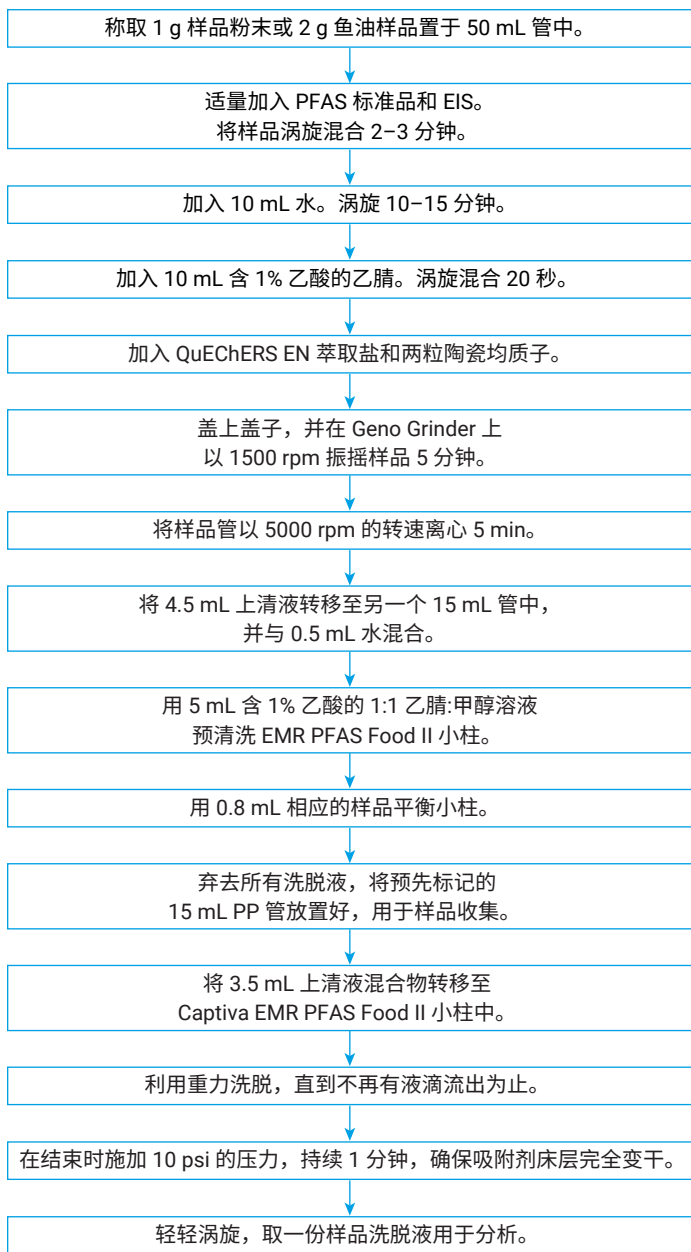


图 1. 采用 QuEChERS 萃取，随后使用 Agilent Captiva EMR PFAS Food II 小柱进行 EMR 混合模式通过式净化的样品前处理流程

结果与讨论

LC/TQ 仪器方法

本研究采用的 MS 检测方法直接参考之前的研究^[3,5]，仅对保留时间窗口进行了调整。液相色谱方法则进行了更多调整。虽然 LC 方法仍使用与前述研究相同的 LC 色谱柱，但流动相 B、梯度和进样程序均进行了调整。经调整优化的 LC 方法使天然目标物和 ISTD 化合物在采集窗口内的色谱分布更加理想。同时，它还改善了部分目标物与其异构体之间的色谱分离效果，实现了 PFOS 与胆酸干扰物的基线分离。图 2 分别展示了所有目标物和 ISTD 峰的色谱图及部分定性结果 (A)，以及 PFOS 异构体和胆酸干扰物的色谱图 (B)，可以看出，在保留时间窗口内峰的分布更加理想，关键目标物与潜在基质干扰物实现了基线分离。值得注意的是，使用 FEED 进样模式进样 10 μ L 含有高比例乙腈的样品时，除 PFBA 峰略宽外，其余所有分析物均获得了出色的峰形。不过，其峰形和响应均保持稳定，可实现可靠的积分。

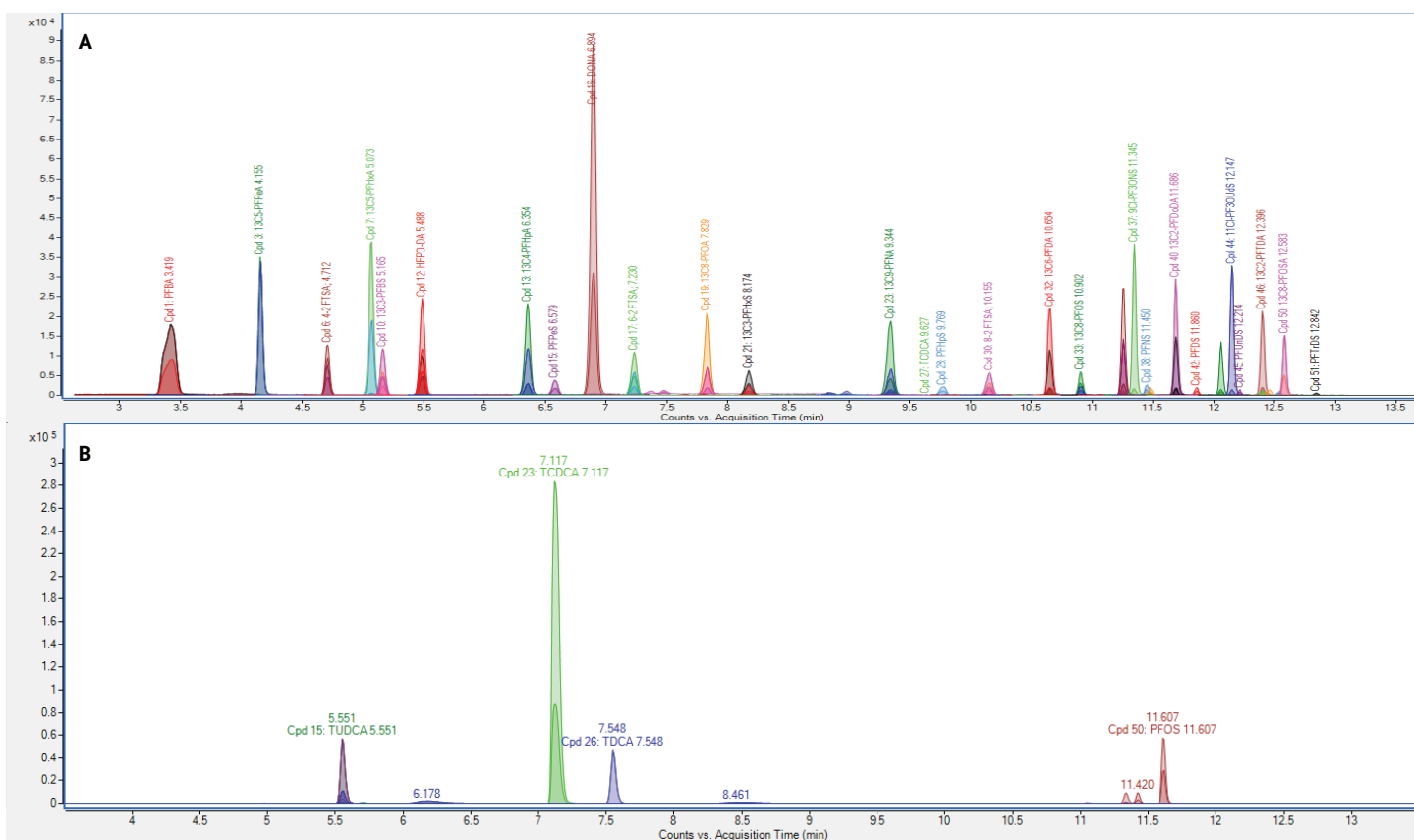


图 2. MRM 色谱图, (A) 所有 PFAS 分析物和 ISTD 化合物, (B) PFOS 以及胆酸 — TUDCA、TCDCA 和 TDCA

样品前处理流程

样品前处理基本遵循先前的方案, 仅做了几处改进。首先, 蛋白粉和咖啡粉的样品量减少到 1 g, 鱼油为 2 g。蛋白粉基质虽不复杂, 但粘度高、对乙腈吸附性强, 若样品量 > 1 g, 盐析分层后乙腈层损失显著。咖啡粉为干性基质, 富含色素和油脂, 是一类更复杂且高度浓缩的基质。鱼油作为公认最难处理的油类基质之一, 经 EMR 通过式净化后效果意外理想, 因此可适当增加样品量至 2 g。

其次, 将 QuEChERS 萃取后得到的乙腈粗提物加入 10% 的水稀释, 然后采用 Captiva EMR PFAS Food II 小柱进行通过式净化。原方案的上样体积为 5 mL, 本研究将上样体积减少到 3.5 mL。该调整可避免 EMR 小柱后期出现饱和, 提高了净化效率, 同时又不影响分析物的回收率。同时, 由于洗脱液可直接用于仪器进样, 无需大量样品, 这也使得减少上样体积成为可能。

第三, 在 EMR 净化后, 将洗脱液直接进样至 LC/TQ 分析。无需干燥、复溶或用水进一步稀释。省去后续处理步骤, 特别是干燥步骤, 进一步简化了工作流程, 并将整个样品前处理时间缩短了 50%。

方法验证

PFAS 背景干扰下的方法选择性：取适量 MilliQ 水，并按照完整的样品前处理流程进行处理，制备程序空白 (PBs)。每个基质验证批次都包含一到两个程序空白。依据 AOAC SMPR 2023.003 要求，4 种核心 PFAS 目标物的最低 LOQs 为 0.01 µg/kg，PFBA 和 PFPeA 为 1 µg/kg，其他 PFAS 为 0.1 µg/kg。相比之下，欧盟参考指南对上述四种核心目标物的 LOQs 要求更为严苛，在相同的基质中，LOQs 范围为 0.001–0.004 µg/kg。

首先，检测到的四种核心目标物：PFHxS、PFOA、PFOS 和 PFNA，在所有 PBs 中均低于 0.001 µg/kg。其次，对于其他所有 PFAS 目标物，在 PBs 中观察到的背景水平足够低，足以支持实现规定的方法 LOQs。第三，检测到的 PFBA 低于 0.005 µg/kg，远低于 0.3 µg/kg 的可接受阈值（基于最低的规定 LOQ 1 µg/kg 设定）。

PFAS 背景干扰下的方法选择性：本研究面临的一个主要挑战是食品基质空白的适用性，因为在基质空白样品中检出 PFAS 残留属于普遍现象。在测试的三种食品基质中，均存在不同程度的 PFAS 背景污染。这主要归因于分析方法具备超低检出限，同时 PFAS 在食品基质中广泛存在。在各类食品基质空白中常见的 PFAS 污染物包括 4:2 FTS、6:2 FTS、PFOA、PFNA、PFOS。蛋白粉的 PFAS 阳性检出率最高，其次是鱼油，咖啡粉的背景污染最低。值得注意的是，在蛋白粉和鱼油中检测到了明显较高的 6:2 FTS，影响了 LOQs 的确定及实验 LOQ 样品的定量结果。

方法 LOQs：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，可接受标准包括目标物定性参数，如保留时间、定性离子信噪比 (S/N) 和定量离子与定性离子比值，以及目标物回收率和重复性。如前所述，方法 LOQ 的确定与 MB 的适用性密切相关，尤其是考虑到 PFAS 化合物在所有测试的食品基质中普遍检出。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。如果 MBs 中阳性检出结果超过可接受阈值，则实验 LOQs 视为无效，因为定量性能不满足要求。对于这类基质，方法 LOQs 依据 7 份 MBs 的检测结果，采用公式 1^[2] 进行计算。

公式 1.

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

式中， LOQ_{cal} 是根据基质空白中 PFAS 的检测结果计算出的 LOQ。 SD_{MBs} 是七份 MB 重复样中检测到的 PFAS 浓度的标准偏差 (SD)。

表 6 总结了所有基质空白检测结果和报告的 PFAS 目标物 LOQs (包括实验测定值与计算值), 以及 AOAC SMPR 要求的 LOQs。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。

如前所述, 咖啡粉基质空白样品的 PFAS 背景水平最低, 仅检测到 PFOA 和 6:2 FTS, 浓度均约为 0.05 µg/kg。对于 6:2 FTS, 报告的 LOQ 基于较高水平的实验加标 QC 确定。对于 PFOA, 则采用计算出的低于规定阈值的 LOQ。相比之下, 鱼

表 6. 咖啡粉、蛋白粉和鱼油中 30 种 PFAS 分析物的基质空白检测结果及报告的 LOQs 和规定的 LOQs

目标物	基质空白检测结果和食品基质方法 LOQs (µg/kg)								
	咖啡粉			蛋白粉			鱼油		
	MB	报告的 LOQ	规定的 LOQ	MB	报告的 LOQ	规定的 LOQ	MB	报告的 LOQ	规定的 LOQ
PFBA	ND	2.0	≤ 3	0.068	0.32	≤ 1	0.032	0.2	≤ 5
PFPeA	ND	1.0	≤ 3	0.011	0.16	≤ 1	0.005	0.005	≤ 5
PFBS	ND	0.05	≤ 3	ND	0.08	≤ 0.8	ND	0.025	≤ 5
4:2 FTS	0.002	2.0	≤ 3	0.014	2	≤ 0.8	0.006	0.1	≤ 5
PFHxA	0.001	0.5	≤ 3	ND	0.05	≤ 0.8	ND	0.025	≤ 5
PFPeS	ND	0.02	≤ 3	0.037	0.5	≤ 0.8	0.014	0.25	≤ 5
HFPO-DA	ND	0.2	≤ 3	ND	0.2	≤ 0.8	ND	0.1	≤ 5
PFHpA	ND	0.5	≤ 3	0.011	0.5	≤ 0.8	0.004	0.025	≤ 5
PFHxS	ND	0.02	≤ 0.3	0.021	0.05*	≤ 0.08	0.002	0.025	≤ 0.5
DONA	0.002	0.08	≤ 3	0.010	0.2	≤ 0.8	0.005	0.1	≤ 5
6:2 FTS	0.053	2.0	≤ 3	0.808	1.87*	≤ 0.8	0.563	0.13*	≤ 5
PFOA	0.048	0.07*	≤ 0.3	0.028	0.05*	≤ 0.08	0.012	0.01*	≤ 0.5
PFHpS	ND	0.05	≤ 3	ND	0.05	≤ 0.8	ND	0.025	≤ 5
PFNA	ND	0.05	≤ 0.3	0.020	0.02*	≤ 0.08	ND	0.025	≤ 0.5
PFOS	ND	0.02	≤ 0.3	0.065	0.04*	≤ 0.08	ND	0.025	≤ 0.5
9Cl-PF30NS	ND	0.08	≤ 3	ND	0.2	≤ 0.8	ND	0.1	≤ 5
8:2 FTS	ND	0.08	≤ 3	ND	0.2	≤ 0.8	ND	0.1	≤ 5
PFDA	ND	0.02	≤ 3	ND	0.05	≤ 0.8	ND	0.025	≤ 5
PFNS	ND	0.02	≤ 3	ND	0.05	≤ 0.8	ND	0.025	≤ 5
PFDS	ND	0.05	≤ 3	ND	0.05	≤ 0.8	ND	0.025	≤ 5
PFUnDA	ND	0.02	≤ 3	ND	0.05	≤ 0.8	ND	0.025	≤ 5
PFOSA	ND	0.05	≤ 3	ND	0.08	≤ 0.8	ND	0.025	≤ 5
11Cl-PF30UdS	ND	0.08	≤ 3	ND	0.2	≤ 0.8	ND	0.1	≤ 5
PFUnDS	ND	0.02	≤ 3	ND	0.05	≤ 0.8	ND	0.05	≤ 5
PFDoDA	0.001	0.05	≤ 3	ND	0.05	≤ 0.8	ND	0.025	≤ 5
10:2 FTS	ND	0.05	≤ 3	ND	0.08	≤ 0.8	ND	0.025	≤ 5
PFDoS	ND	0.05	≤ 3	ND	0.05	≤ 0.8	ND	0.025	≤ 5
PFTTrDA	0.001	0.05	≤ 3	ND	0.08	≤ 0.8	ND	0.05	≤ 5
PFTTrDS	ND	0.05	≤ 3	ND	0.08	≤ 0.8	ND	0.05	≤ 5
PFTTeDA	ND	0.5	≤ 3	ND	0.08	≤ 0.8	0.009	0.05	≤ 5

红色表示结果不满足可接受标准

ND = 未检出

* = 计算的 LOQ

加粗 = 核心 PFAS 目标物

油基质空白的 PFAS 背景水平略高。除 PFBA 和 6:2 FTS 外，大多数检测结果均低于 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，而 6:2 FTS 的浓度显著偏高。6:2 FTS 与 PFOA 均采用计算出的 LOQs 进行报告。由于咖啡和鱼油的 LOQ 阈值较高，所有 LOQs，无论是实验测定的还是计算得出的，均低于要求的限值。蛋白粉基质的 PFAS 背景最高，不仅检出率更高，浓度也更高。这导致更多目标物采用计算出的 LOQs 进行报告，并且 6:2 FTS 不满足规定的 LOQ 要求。

方法回收率和重复性：使用五个预加标 QC 水平，每个水平六份重复样，对该方法在三种基质中的回收率与重复性进行了验证。最终验证结果针对每种基质按三个 QC 水平进行报告：LOQ、中浓度水平、高浓度水平。若采用计算出的定量限，则选择与该定量限最接近的加标 QC 水平来报告 LOQ 水平下的回收率和 RSD。中浓度水平 QC 结果对应于 LOQ 的 5-20 倍浓度，高浓度水平 QC 结果对应于 LOQ 的 50-100 倍浓度。

方法验证结果汇总于图 3（咖啡粉）、图 4（蛋白粉）及图 5（鱼油）。各图中，绿色阴影区域表示可接受的回收率区间，蓝色阴影区域表示可接受的 RSD 区间。实线代表三个 QC 水平下的回收率结果，虚线代表 RSD 结果。不同 QC 水平采用不同颜色标识：绿色代表 LOQ，紫色代表中浓度水平，蓝色代表高浓度水平。若基质空白中检出目标分析物，计算分析物回收率时需扣除空白本底干扰。

所有 PFAS 目标分析物在三个加标水平下的回收率和 RSD 结果均符合要求。在中、高浓度 QC 水平下，三种基质中所有分析物均获得了出色的回收率 (80%-120%) 和较低的 RSD (< 10%)。在 LOQ 水平下，仅个别结果偏差较大，回收率低于 80% 或超过 120%，RSDs 超过 10%。总体而言，实验结果证实，该方法能够对咖啡粉、蛋白粉和鱼油中的 30 种 PFAS 化合物实现可靠、准确、精密的定量检测，满足 AOAC SMPR 相关要求。

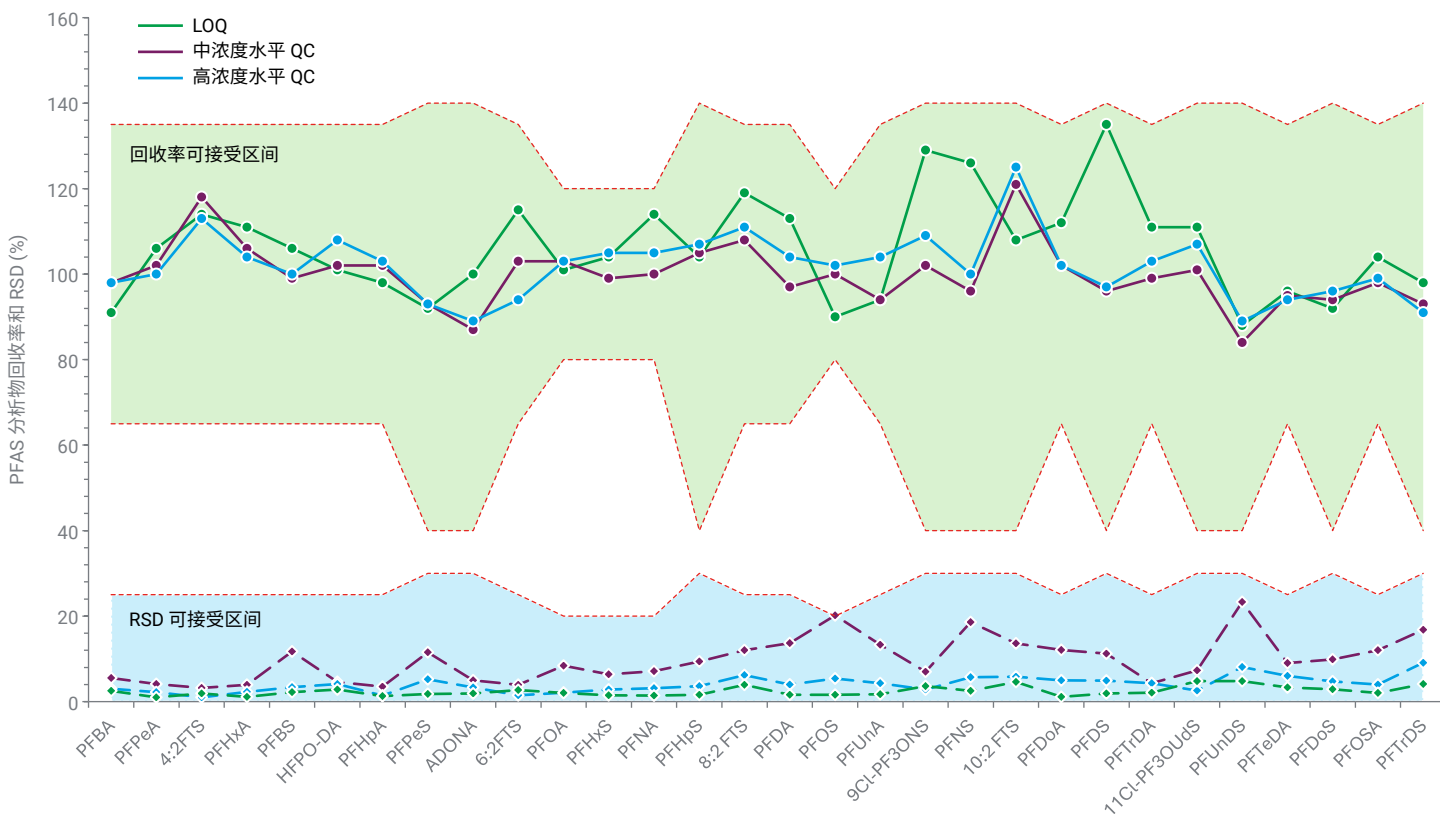


图 3. 咖啡粉中 30 种 PFAS 的验证结果汇总。可接受标准基于 AOAC SMPR 2023.003

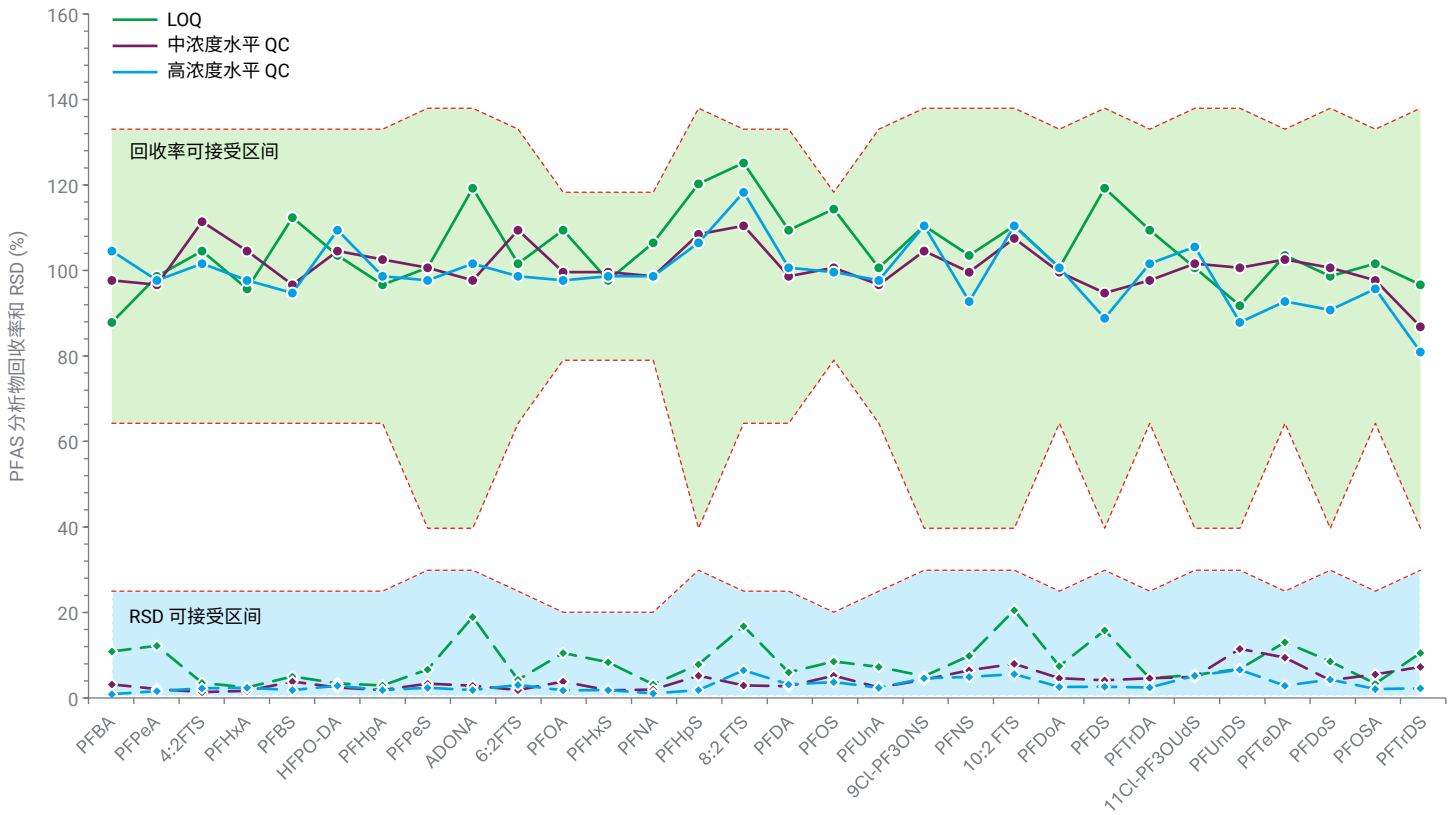


图 4. 蛋白粉中 30 种 PFAS 的验证结果汇总。可接受标准基于 AOAC SMPR 2023.003

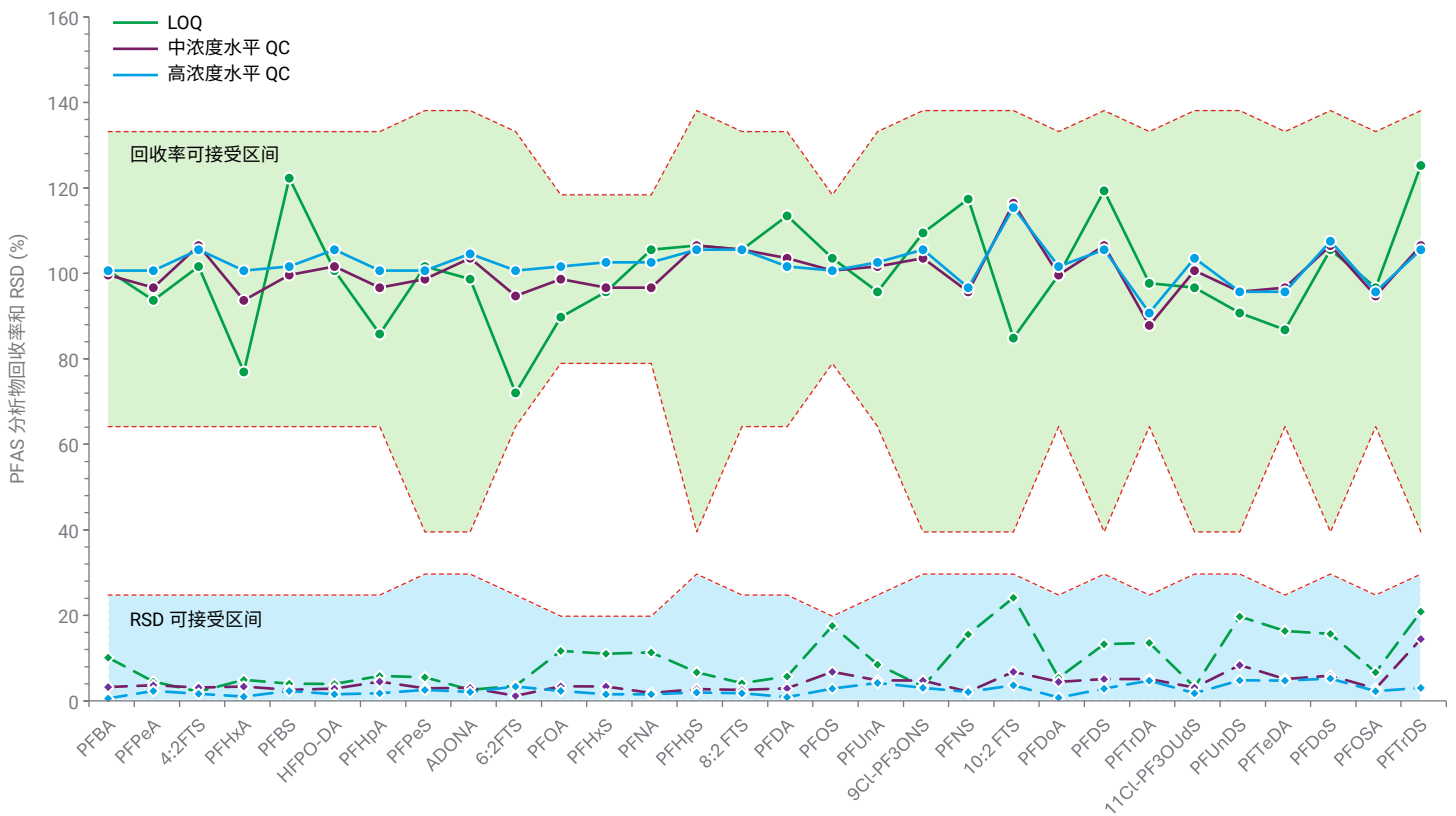


图 5. 鱼油中 30 种 PFAS 的验证结果汇总。可接受标准基于 AOAC SMPR 2023.003

结论

本研究开发并验证了一种用于检测咖啡粉、蛋白粉和鱼油中 30 种 PFAS 目标物的精简、快速、可靠的分析方法。这一新方法首先进行 QuEChERS 萃取，然后进行 Captiva EMR PFAS Food II 通过式净化，最后进行 LC/TQ 检测。样品前处理流程操作简便、稳定可靠、经济高效，可显著节省时间和资源。该方法经验证符合 AOAC SMPR 2023.003 指南中规定的可接受标准。至此，本研究补齐了 EMR-LC/MS/MS 方法在 AOAC SMPR 2023.003 规定的所有 11 类食品基质中的验证工作。

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

DE-009083

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 9 月 9 日, 中国出版
5994-8610ZHCN

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. Zhao, L.; Giardina, M.; Parry, E. 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, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5994-7366ZHCN, **2024**
4. 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**
5. Zhao, L.; Giardina, M.; Parry, E. 测定牛肉、金枪鱼和虾中的 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 5994-7368ZHCN, **2024**
6. 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**
7. Zhao, L.; Giardina, M.; Parry, E. 牛肾脏中 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 5994-7370ZHCN, **2024**
8. Zhao, L.; Giardina, M.; Parry, E. 干大豆中 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 5994-7371ZHCN, **2024**