

猪肉、猪肝中 17 种全氟烷基化合物的 HPLC-MS/MS 测定

白文荟, 刘金钊, 颜朦朦, 张薇薇, 张立华, 陈爱亮*
(中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081)

摘要: **目的** 建立猪肉、猪肝中 17 种全氟烷基化合物(perfluorinated alkylated substances, PFASs)的高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)检测方法。**方法** 样品经酸化乙腈提取、混合吸附剂纯化后,应用 HPLC-MS/MS 技术检测,以 Poroshell 120 EC-C₁₈ 为色谱柱,甲醇-5 mmol/L 乙酸铵水溶液梯度洗脱,多反应监测负离子模式扫描,同位素内标法定量,内标物为经 ¹³C 或者 ¹⁸O 标记的相应外标物。**结果** 应用该方法检测猪肉样品中 17 种全氟烷基化合物的检出限(LOD, S/N=3) 为 0.009 ~ 0.047 μg/kg,在猪肝样品中的检出限(LOD, S/N=3) 为 0.003 ~ 0.031 μg/kg;在 0.5 μg/kg、1.0 μg/kg、1.5 μg/kg 三个加标浓度下,该方法的平均加标回收率约为 80%~110%,平均相对标准偏差(RSD)小于 10%。**结论** 该方法可有效应用于猪肉、猪肝中 17 种全氟烷基化合物的检测。

关键词: 全氟烷基化合物; 高效液相色谱-串联质谱法; 猪肉; 猪肝

Determination of 17 perfluorinated alkylated substances in pork and pork liver by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

BAI Wen-Hui, LIU Jin-Chuan, YAN Meng-Meng, ZHANG Wei-Wei,
ZHANG Li-Hua, CHEN Ai-Liang*

(Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agro-products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

ABSTRACT: Objective To establish the determination of 17 perfluorinated alkylated substances (PFASs) in meat and liver of pork by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Methods** Samples were extracted using acidic acetonitrile, and purified by hybrid adsorbent, and detected by HPLC-MS/MS technology. The chromatographic separation was achieved on a Poroshell 120 EC-C₁₈ column, using a mixture of methanol and 5 mmol/L ammonium acetate as gradient elution solvent. The ¹³C or ¹⁸O-labeled PFAS standards were used for quantification of PFASs and analyzed by UPLC-MS/MS ESI(-) under MRM mode with the internal standard method. **Results** The developed method showed a limit of detection of 0.009 ~ 0.047 μg/kg of pork and 0.003 ~ 0.031 μg/kg of pork liver. Mean recoveries (3 replicates) for 17 PFASs in a negative sample spiked at the levels of 0.5, 1.0 and 2.0 μg/kg ranged from about 80% to

基金项目: 国家科技部科技基础性工作专项(SQ2013FY4240001)

Fund: Supported by the Special Program for Basic Work of the Ministry of Science and Technology (SQ2013FY4240001)

*通讯作者: 陈爱亮, 副研究员, 主要研究方向为食品安全检测。Email: ailiang.chen@gmail.com

*Corresponding author: CHEN Ai-Liang, Associate Professor, Institute of Quality Standard & Testing Technology for Argo-Products, Chinese Academy of Agriculture Sciences, No.12, Zhongguancun South Street, Beijing 100081, China. E-mail: ailiang.chen@gmail.com

110 %, with average relative standard derivation (RSDs) less than 10%. **Conclusion** The proposed method can be used effectively in detection of 17 PFASs in pork and pork liver.

KEY WORDS: perfluorinated alkylated substances; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; pork; pork liver

1 引言

全氟烷基化合物(perfluorinated alkylated substances, PFASs) 具有化学惰性和耐热性等优良性能, 在 20 世纪 50 年代就广泛被用作表面活性剂、催化剂、润滑剂、杀虫剂及合成药物、氟橡胶、树脂的中间体^[1]。由于应用范围广, 全氟烷基化合物, 尤其是全氟羧酸盐 (PFCAs) 和全氟烷基磺酸盐 (PFASs) 在全球分布非常广泛, 如在环境水样、鱼类、两栖类、爬行类、鸟类、哺乳类和藻类等野生生物组织以及人体组织和血液中均可发现痕量的此类污染物, 甚至连南极圈、北极圈及其他偏远地区也不例外^[2-3]。

由于 C-F 共价键强度极高, 而全氟化合物又是烷基链上氢原子全部被氟原子取代的化合物, 因此具有非常稳定的化学性质, 难以被新陈代谢、水解、光解、生物降解^[4], 在生物体内随着时间的推移可不断富集, 并且具有显著的肝脏毒性、神经毒性、心血管毒性、胚胎发育与生殖毒性、遗传与免疫毒性以及致癌性^[5]。

因此, 全氟烷基化合物作为一类新型持久性有机污染物, 其持久性及高富集等特性和生物毒性正日益引起国际社会的广泛关注。2009 年 5 月, 在日内瓦召开的公约缔约方第四届大会上, 将全氟辛烷磺酸(盐)及全氟辛基磺酰氟列入《斯德哥尔摩公约》优控名单^[6]。2013 年 3 月 17 日, 欧盟委员会发布 2010/161/EU 号议案^[7], 提议开展食品中 PFASs 的监控, 特别是鱼、肉等能够反映消费习惯的各类动物源性食品。所以, 将人类食物重要组成部分的动物性食品作为 PFASs 污染研究的重点, 研究其检测方法并对其中 PFASs 含量及种类进行监控具有十分积极的意义。

高效液相-三重四级杆串联质谱是目前应用最广泛的检测手段, 其高信噪比和高灵敏度使其在检测样品中低含量的全氟烷基类物质具有优势^[4]。本试验采用 HPLC-MS/MS 技术, 以具有普遍适用性的乙腈对 17 种全氟烷基化合物进行提取, 结合 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)前处

理方法, 拟建立在猪肉和猪肝中同时检测 17 种全氟烷基化合物的方法。与现有的检测方法相比^[8-13], 进一步扩大了 PFASs 的检测种类, 简化了操作步骤, 缩短了检测时间, 提高了检测灵敏度。利用本方法对市售的猪肉、猪肝产品进行了分析, 为进一步开展我国动物源性食品中 PFASs 调查监控, 提供了工作基础和技术支持。

2 实验与方法

2.1 试剂

17 种全氟化合物外标标准品: 全氟丁酸(perfluoro-n-butanoic acid, PFBA)、全氟戊酸(perfluoro-n-pentanoic acid, PFPeA)、全氟丁烷磺酸钾(potassium perfluoro-1-butanefulfonate, L-PFBS)、全氟己酸(perfluoro-n-hexanoic acid, PFHxA)、全氟庚酸(perfluoro-n-heptanoic acid, PFHpA)、全氟己烷磺酸钠(sodium perfluoro-1-hexanesulfonate, L-PFHxS)、全氟辛酸(perfluoro-n-octanoic acid, PFOA)、全氟庚烷磺酸钠(sodium perfluoro-1-heptanesulfonate, L-PFHpS)、全氟壬酸(perfluoro-n-nonanoic acid, PFNA)、全氟辛烷磺酸钠(sodium perfluoro-1-octanesulfonate, L-PFOS)、全氟癸酸(perfluoro-n-decanoic acid, PFDA)、全氟十一烷酸(perfluoro-n-undecanoic acid, PFUDA)、全氟癸烷磺酸钠(sodium perfluoro-1-decanesulfonate, L-PFDS)、全氟十二烷酸(perfluoro-n-dodecanoic acid, PFDoA)、全氟十三烷酸(perfluoro-n-tridecanoic acid, PFTrDA)、全氟十四烷酸(perfluoro-n-tetradecanoic acid, PFTeDA)、全氟十二烷磺酸钠(sodium perfluoro-1-dodecanesulfonate, L-PFDoS)。

8 种全氟化合物内标标准品: 全氟丁酸(perfluoro-n-[¹³C₄]butanoic acid, MPFBA)、全氟己酸(perfluoro-n-[1,2-¹³C₂]hexanoic acid, MPFHxA)、全氟己烷磺酸钠(sodium perfluoro-1-hexane[¹⁸O₂]sulfonate, MPFHxS)、全氟辛酸(perfluoro-n-[1,2,3,4-¹³C₄]octanoic acid, MPFOA)、全氟壬酸(perfluoro-n-[1,2,3,4,5-¹³C₅]nonanoic acid, MPFNA)、全氟辛烷磺酸钠(sodium perfluoro-1-[1,2,

3,4-¹³C₄]octanesulfonate, MPFOS)、全氟癸酸 (perfluoro-n-[1,2-¹³C₂]decanoic acid, MPFDA)、全氟十一烷酸 (perfluoro-n-[1,2-¹³C₂]undecanoic acid, MPFUDA)。

以上全部外标和内标标准品均购自加拿大 Wellington Laboratories。

PSA、C₁₈、GCB 均购自美国 Agilent Technologies 公司。

超纯水 (Millipore 纯水机制), 甲醇(HPLC-MS 级)及乙酸铵(色谱纯)均购自美国 Sigma-Aldrich 公司。

2.2 仪器

料理机 (JYL-DO55, 九阳股份有限公司); 涡旋混合仪(GENIUS3, 德国 IKA VORTEX 公司); 全温震荡培养箱 (THZ-C-1, 太仓市豪城实验仪器制造有限公司); 全能高速冷冻离心机 (美国 THERMO SCIENTIFIC 公司); 姚仪牌氮吹仪 (TTL-DCII 型, 余姚市长江温度仪表厂); 超高效液相色谱仪 (30A, 日本岛津公司); 三重四级杆串联质谱仪 (API 5500, 美国 AB SCIEX 公司)。

2.3 测定条件

色谱条件: 色谱柱为 Poroshell 120 EC-C₁₈ 色谱柱, 100 mm×2.1 mm (i.d), 2.7 μm;

柱温为 35 °C; 进样量为 10 μL; 流速为 0.2 mL/min; 梯度洗脱条件及流动相(表 1): 起始时 90% A (5 mmol/L 醋酸铵水溶液)、10% B (甲醇溶液), 3 min 时 30% A、70% B, 13 min 时 100% B, 14 min 时 90% A、10% B, 保持 6 min。

表 1 淋洗梯度条件

Table 1 Gradient elution program of HPLC mobile phase for analysis of 17 PFASs

时间(min)	流动相体积分数配比(%)	
	A (5 mmol/L 乙酸铵-水)	B (甲醇)
0	90	10
3	30	70
13	0	100
14	90	10
20	90	10

质谱条件: 电喷雾离子化源 (ESI), 负离子模式; 多反应监测 (MRM) 扫描方式; 采用单位分辨率; 离子喷雾电压: -4500 V; 离子源 Gas1: 0.34 MPa; Gas2:

0.24 MPa; 碰撞气压力: 0.021 MPa; 气帘气压力: 0.24 MPa; 离子源温度: 500 °C; 碰撞气: 氮气; 时间窗为: 保留时间前后各 30 sec。定性与定量离子对、保留时间、解触电压及碰撞能量见表 2。

2.4 样品预处理

将猪肉(猪肝)样品充分绞碎混匀后, 称取猪肉(猪肝)样品 1 g, 加入内标 0.5 ng, 加入 2 mL 超纯水, 涡旋震荡 1 min; 加入 10 mL 含 0.1% 盐酸的乙腈, 充分震荡 10 min; 加入 2 g 氯化钠, 再次震荡 10 min, 4 °C 13000 r/min 离心 10 min。取上层乙腈 7 mL 转移到装有 100 mg PSA, 40 mg C₁₈ 和 20 mg GCB 的 10 mL 离心管刻度中, 震荡 10 min; (猪肝样品需放置在 -20 °C 冰箱中五分钟后), 4 °C 13000 r/min 离心 10 min, 取上清液 5 mL 于另一 10 mL 离心管刻度中, 40 °C 氮气吹干, 用 0.5 mL 的初始流动相复溶解; (猪肝样品放置于 -20 °C 冰箱中五分钟后, 后 4 °C 13000 r/min 离心), 最后过 0.22 μm 滤膜后供 UHPLC-MS/MS 进样分析。

3 结果与讨论

3.1 样品预处理方法优化

比较了 80 mg、100 mg、120 mg 的 PSA, 5 mg、20 mg、40 mg 的 GCB 用量, 发现最优化配比为 100 mg PSA, 40 mg C₁₈ 和 20 mg GCB, 并将优化好的方法与文献报道的方法^[6]进行了比对, 发现回收率和精密度均高于文献报道的方法。

3.2 HPLC-MS/MS 条件优化

PFASs 同时具有亲水性与疏水性, 采用较低硅羟基活性填料的 C₁₈ 反相色谱柱即可实现这类化合物的良好分离^[6,14-16]。本试验选用 Poroshell 120 EC-C₁₈ 色谱柱, 以甲醇溶液和 5 mmol/L 乙酸铵水溶液作为梯度洗脱流动相, 17 种目标物在 15 min 内达到基本分离, 提取离子色谱图见图 1。

全氟烷基化合物结构中带有羧酸或磺酸基团, 因此选择 ESI 负离子模式。在流动相中加入缓冲盐乙酸铵可减少溶剂效应的影响, 且有助于优化峰形, 比较甲醇、5 mmol/L 乙酸铵-甲醇溶液、纯水、5 mmol/L 乙酸铵-水溶液几种流动相组合的梯度洗脱情况, 发现甲醇与 5 mmol/L 乙酸铵-水溶液的流动相组合梯度洗脱情况最佳, 经流动相配比优化后能够达到较好的分离效果。

表 2 17 种 PFASs 及 8 种内标物定性、定量分析参数
Table 2 The MRM optimize parameters of 17 PFASs and 8 internal standards

分析物	母离子	子离子	保留时间	解簇电压	碰撞电压	内标物
Analyte	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Retention time (min)	Declustering potential (V)	Collision energy (V)	Internal standard
PFBA	213	169	4.07	-33	-14	¹³ C ₄ -PFBA
PFPeA	263	219*	4.68	-50	-14	¹³ C ₂ -PFHxA
PFHxA	313	269*	5.04	-55	-15	¹³ C ₂ -PFHxA
PFHpA	363	319*/169	5.46	-60/-32	-16/-25	¹⁸ O ₂ -PFHxS
PFOA	413	369*/169	6.08	-70/-34	-20/-25	¹³ C ₄ -PFOA
PFNA	463	419*/219	6.82	-70/-33	-20/-23	¹³ C ₅ -PFNA
PFDA	513	469*/219	7.61	-70/-33	-20/-25	¹³ C ₂ -PFDA
PFUdA	563	519*/269	8.43	-60/-34	-15/-26	¹³ C ₂ -PFUdA
PFDoA	613	569*/169	9.19	-60/-36	-23/-35	¹³ C ₂ -PFUdA
PFTTrDA	663	619*/169	9.84	-60/-35	-25/-36	
PFTeDA	713	669*/169	10.44	-60/-48	-27/-37	¹³ C ₂ -PFUdA
PFBS	299	80*/99	4.72	-70/-24	-55/-36	¹³ C ₂ -PFHxA
PFHxS	399	80*/99	5.46	-90/-22	-75/-75	¹⁸ O ₂ -PFHxS
PFOS	499	80/99*	6.79	-90/-28	-90/-99	¹³ C ₄ -PFOS
PFHpS	449	80*/99	6.05	-60/-23	-52/-85	
PFDS	599	80*/99	8.39	-90/-24	-70/-114	¹³ C ₂ -PFUdA
PFDoS	699	80*/99	9.76	-35/-61	-138/-130	
MPFHxA	315	270	5.04	-55	-15	--
MPFOA	417	372	6.08	-70	-20	--
MPFNA	468	423	6.82	-70	-22	--
MPFDA	515	470	7.61	-75	-22	--
MPFUdA	565	520	8.43	-60	-15	--
MPFHxS	403	103	5.46	-90	-52	--
MPFOS	503	80	6.79	-90	-90	--

注: * 为定量离子对

在负离子模式下进行母离子全扫描,以确定各种 PFASs 的准分子离子,并以准分子离子作为母离子,对其子离子进行全扫描,获得二级质谱响应较高的子离子,最后以多反映检测模式进行采集。

3.3 线性范围与检出限

取适量 PFASs 混合标准溶液与内标溶液,配制一系列浓度梯度的标准溶液,在 2.3 节条件下依次

测定,以各组分和内标物的面积比值为纵坐标,各组分的质量浓度为横坐标,进行线性回归分析。在空白样品中添加一定浓度的标准溶液,以信噪比确定各组分检出限 (LOD, $S/N=3$)、定量限 (LOQ, $S/N=10$),结果见表 3、表 4。结果表明,17 种 PFASs 的线性良好,灵敏度较高,该方法适用于 PFASs 的定量分析。

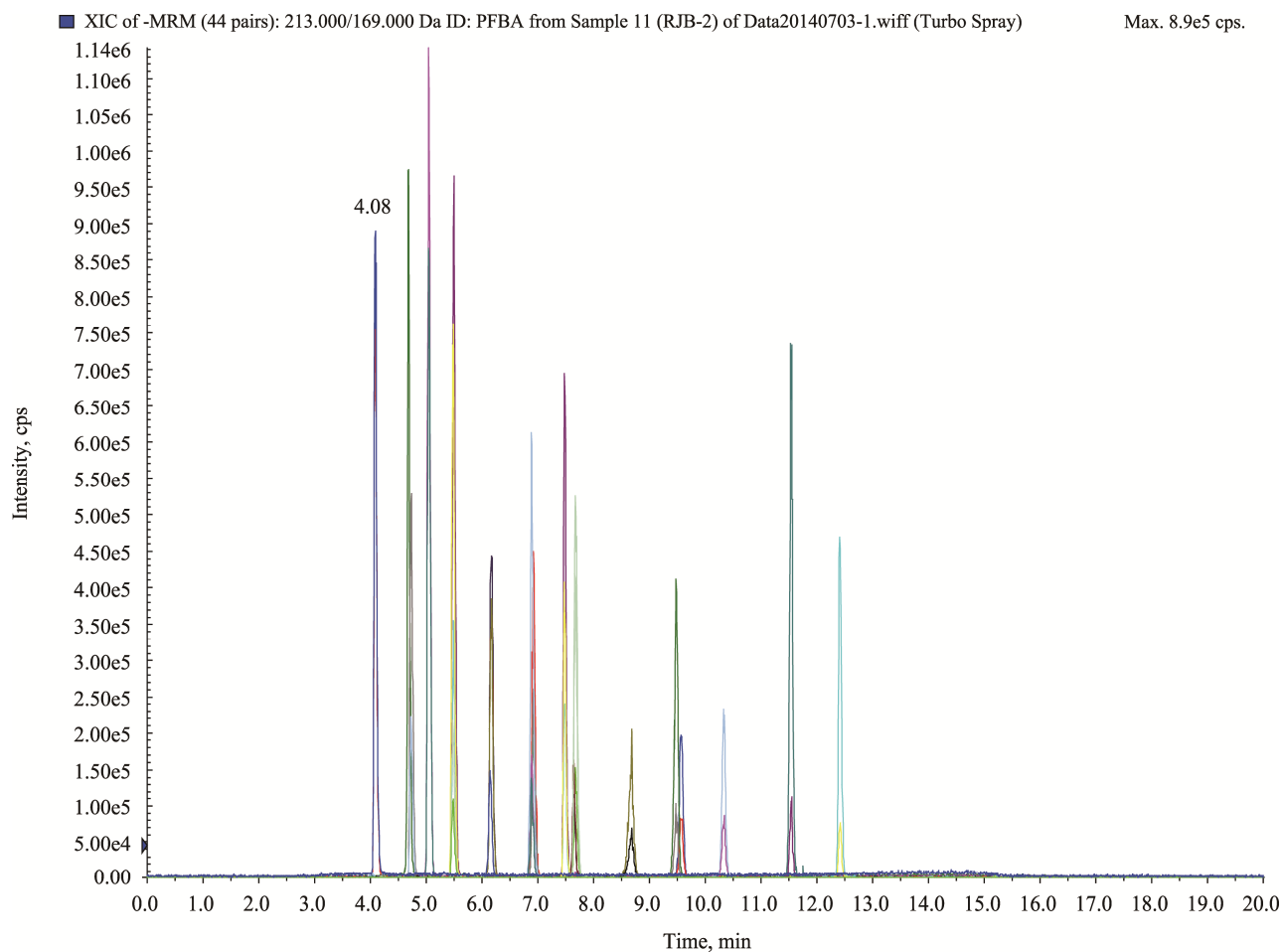


图 1 17 种全氟烷基化合物及其内标物提取离子色谱图

Fig.1 Extracted ion chromatogram of 17 PFASs and 8 internal standards

表 3 猪肉中 17 种 PFASs 的线性回归方程、相关系数、检出限、定量限、回收率和相对标准偏差

Table 3 Regression equation, correlation coefficient, determination limits, quantitation limits, recovery and RSDs of 17 PFASs in pig meat

分析物	线性方程	相关系数	检测限	定量限	加标回收率 范围(% $n=3$)	相对标准偏差 范围($n=3$)
Compounds	Linear equation	Correlation coefficient(r)	LOD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery (%, $n=3$)	RSD (%, $n=3$)
PFPeA	$Y=0.0165X+0.012$	0.9999	0.026	0.085	100~105	5.9~13
PFHxA	$Y=0.202X+0.014$	0.9998	0.019	0.063	106~110	4.7~7.6
PFHpA	$Y=2.75X+0.597$	0.9978	0.009	0.032	64~120	2.9~6.4
PFOA	$Y=0.201X+0.025$	0.9993	0.021	0.068	104~131	4.2~9.7
PFNA	$Y=0.274X+0.0156$	0.9998	0.031	0.105	101~140	5.3~9.1
PFDA	$Y=0.282X+0.0117$	0.9997	0.026	0.086	99~139	3.7~9.3
PFUdA	$Y=0.232X+0.00923$	0.9996	0.026	0.087	66~133	6.5~13
PFDoA	$Y=0.163X+0.00918$	0.9993	0.017	0.058	96~108	3.8~11
PFTTrDA	$Y=4.33e+005X+1.18e+005$	0.9950	0.038	0.125	61~64	6.5~12

续表 3

分析物	线性方程	相关系数	检测限	定量限	加标回收率范围(% $n=3$)	相对标准偏差范围($n=3$)
Compounds	Linear equation	Correlation coefficient(r)	LOD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery (% $n=3$)	RSD (% $n=3$)
PFTeDA	$Y=0.159X+0.00368$	0.9992	0.011	0.036	62~99	4.9~14
PFBS	$Y=0.0918+0.000581$	0.9997	0.015	0.050	52~68	6.2~16
PFHxS	$Y=1.25X+0.00921$	0.9999	0.012	0.039	95~109	6.5~11
PFHpS	$Y=0.7.88e+004X+-2.49e+004$	0.9960	0.047	0.157	56~65	3.9~7.2
PFOS	$Y=0.728X+0.0101$	0.9994	0.010	0.033	57~121	2.1~7.8
PFDS	$Y=0.0336X+-0.00211$	0.9999	0.033	0.110	60~99	4.0~11
PFDoS	$Y=6.61e+005X+-1.45e+005$	0.9930	0.023	0.075	63~70	3.3~8.6
PFBA	$Y=0.186X+-0.0152$	0.9993	0.030	0.100	98~139	4.7~10

表 4 猪肝中 17 种 PFASs 的线性回归方程、相关系数、检出限、定量限、回收率和相对标准偏差
 Table 4 Regression equation, correlation coefficient, determination limits, quantitation limits, recovery and RSDs of 17 PFASs in pig liver

分析物	线性方程	相关系数	检测限	定量限	加标回收率范围(% $n=3$)	相对标准偏差范围($n=3$)
Compounds	Linear equation	Correlation coefficient(r)	LOD ($\mu\text{g}/\text{k}$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery (% $n=3$)	RSD (% $n=3$)
PFPeA	$Y=0.494X+0.193$	0.9962	0.008	0.025	85~95	3.6~6.3
PFHxA	$Y=0.489X+0.142$	0.9942	0.010	0.034	78~96	2.6~7.3
PFHpA	$Y=3.25X+-0.117$	0.9999	0.027	0.090	80~99	2.9~5.4
PFOA	$Y=0.484X+0.0528$	0.9989	0.014	0.048	84~91	2.2~5.9
PFNA	$Y=0.672X+0.0356$	0.9983	0.015	0.051	95~113	2.1~5.1
PFDA	$Y=0.665X+-0.0163$	0.9991	0.014	0.045	93~94	2.2~4.3
PFUdA	$Y=0.525X+-0.0261$	0.9964	0.005	0.017	104~108	3.3~7.6
PFDoA	$Y=0.27X+-0.0307$	0.9927	0.009	0.030	81~85	2.9~5.6
PFTTrDA	$Y=4.95e+005X+-2.79e+004$	0.9969	0.004	0.015	72~104	3.4~5.9
PFTeDA	$Y=4.17e+005X+-9.23e+004$	0.9921	0.004	0.012	93~97	2.1~5.9
PFBS	$Y=0.528+-0.0149$	0.9998	0.003	0.010	96~108	4.1~6.3
PFHxS	$Y=2.77X+0.269$	0.9979	0.004	0.012	106~120	2.2~7.6
PFHpS	$Y=3.32e+005X+2.39e+004$	0.9900	0.031	0.105	81~105	3.2~7.2
PFOS	$Y=1.29X+0.22$	0.9926	0.021	0.069	109~116	4.1~7.8
PFDS	$Y=0.0815X+-0.00983$	0.9942	0.018	0.059	106~108	3.6~9.5
PFDoS	$Y=7.54e+005X+-5.93e+004$	0.9986	0.005	0.017	93~119	2~8.4
PFBA	$Y=0.559X+263$	0.9901	0.013	0.043	87~117	2.7~9.3

表 5 猪肉、猪肝中 17 种 PFASs 分析结果
Table 5 Results of the determination of 17 PFASs in pork and pork liver

样品 编号	样品 种类	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrDAPFTeDA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFDoS	
M-1	猪肉	0.2850	0.0621	ND	0.0327	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
M-2	猪肉	0.4200	0.0634	ND	0.0389	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
M-3	猪肉	0.2360	0.1530	ND	0.0393	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
M-4	猪肉	3.6900	0.0778	ND	0.0320	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
M-5	猪肉	0.1240	0.0462	0.0632	0.0420	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
M-6	猪肉	0.2250	0.1180	0.0161	0.0397	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
M-7	猪肉	0.8520	0.0318	ND	0.0432	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
M-8	猪肉	0.3330	0.0232	ND	0.0360	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
M-9	猪肉	0.1230	0.0110	ND	0.0312	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
M-10	猪肉	0.0849	0.0957	ND	0.0306	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
L-1	猪肝	0.817	ND	0.064	0.441	0.486	ND	0.059	ND	ND	ND	ND	1.680	ND	ND	0.110	ND	
L-2	猪肝	1.030	ND	ND	0.187	0.176	0.085	0.106	0.277	ND	0.210	ND	0.429	ND	0.878	0.107	ND	
L-3	猪肝	0.359	ND	0.405	0.119	0.402	ND	ND	0.105	ND	ND	ND	1.480	ND	0.318	0.110	ND	
L-4	猪肝	1.280	ND	1.930	0.141	0.629	4.310	3.050	4.200	0.990	0.889	0.345	ND	1.220	ND	27.800	0.965	0.108
L-5	猪肝	1.050	ND	0.678	0.221	0.212	ND	ND	0.367	ND	0.178	ND	0.102	0.602	ND	0.901	0.111	0.130
L-6	猪肝	0.654	ND	0.505	0.165	0.479	0.021	ND	0.111	ND	0.161	ND	ND	2.210	ND	0.193	0.107	0.106
L-7	猪肝	1.340	ND	0.915	0.188	0.456	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.280	ND	0.052	0.107	0.268	
L-8	猪肝	0.814	ND	1.730	0.447	3.140	ND	ND	ND	ND	0.200	ND	2.240	ND	0.017	0.118	ND	
L-9	猪肝	0.748	ND	0.242	0.141	0.301	ND	0.065	0.147	ND	0.174	ND	ND	0.640	ND	0.239	0.108	ND
L-10	猪肝	0.802	ND	0.198	0.075	0.339	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.464	ND	ND	0.106	ND	

3.4 准确度与精密度

分别在猪肉、猪肝样品中测定在 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个加标浓度水平下的回收率范围, 在猪肉样品中的平均加标回收率范围为 52%~140% (表 3), 在猪肝样品中的平均加标回收率范围为 72%~120%(表 4), 连续 3 次进样进行精密度试验, 平均相对标准偏差小于 10%, 表明方法具有较好的准确性与重现性。

3.5 实际样品分析

应用本方法分别测定了 10 个市售猪肉、猪肝样品中的 17 种 PFASs, 样品检测结果见表 5。

4 结 论

通过实际样品的检测结果发现: 猪肝样品中检测到的 PFASs 种类和含量明显高于猪肉; 猪肝样品

中均能检出 PFHxA、PFHxS, 少数猪肉样品中含有; 猪肉样品中均能检出 PFPeA, 少数猪肝样品中含有; 猪肉、猪肝中均能检出 PFBA、PFHpA。其中, PFBA 检出率较高, 这可能是由于 PFBA 在仪器非 peek 管路及其他各种环境中广泛存在, 使得背景值较高, 因此在之后的样品检测中不再将 PFBA 作为检测目标物。

本方法不仅丰富了 PFASs 的检测种类, 满足欧盟最新政策的要求, 而且方法高效、经济、准确、灵敏, 能够很好地适用于猪肉、猪肝产品中全氟烷基类化合物的快速痕量分析。

参考文献

- [1] 曲燕, 张超杰, 李飞, 等. 环境中全氟有机物的毒性、检测分析与降解[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(11): 848-853.
Qu Y, Zhang C J, Li F, *et al.* The toxicity, monitoring analysis and decomposition of perfluororganics in the environment [J].

- Environ Pollut Control, 2007, 29(11): 848–853.
- [2] Dai J, Li M, Jin Y, *et al.* Perfluor-ctanesulfonate and perfluor-ctanoate in red panda and giant panda from China [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(18): 5647–5652.
- [3] Giesy JP, Kannan K. Perfluorochemical surfactants in the environment [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(7): 146A–152A.
- [4] 陈笑梅, 刘慧婷, 谢维斌, 等. 食品接触材料中全氟烷基磺酸类化合物的 HPLC-MS/MS 测定[J]. 食品科学, 2010, 31(8): 174–176.
Chen XM, Liu HT, Xie WB, *et al.* HPLC-MS/MS determination of perfluoroalkane sulfonates in food contact materials [J]. Food Sci, 2010, 31(8): 174–176.
- [5] 刘莉治, 郭新东, 方军, 等. UPLC-MS/MS 法测定肉类组织中的 11 种全氟化合物[J]. 分析测试学报, 2013, 32(7): 862–866.
Liu L Z, Guo XD, Fang J, *et al.* Determination of eleven perfluorinated compounds in meat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2013, 32(7): 862–866.
- [6] 郭萌萌, 吴海燕, 李兆新, 等. 超快速液相色谱-串联质谱法检测水产品中 23 种全氟烷基化合物[J]. 分析化学, 2013, 41(9): 1322–1327.
Guo MM, Wu HY, Li ZX, *et al.* Determination of 23 perfluorinated alkyl substances in fishery products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2013, 41(9): 1322–1327.
- [7] Commission regulation (EC) No 2010/161/EU. Official Journal of the European Union, 2010.
- [8] 温泉, 王靖, 施琦贻. 采用高效液相色谱-电喷雾串联质谱法测定猪肉中的全氟化合物 (PFOS、PFOA)[J]. 现代食品科技, 2011, 27(10): 1271–1275.
Wen Q, Wang J, Shi QY. Determination of perfluorinated compounds in pork samples(PFOS、PFOA) by high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Mod Food Sci Technol, 2011, 27(10): 1271–1275.
- [9] 王杰明, 王丽, 冯玉静, 等. 液相色谱-质谱联用分析动物内脏和肌肉组织中的全氟化合物[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 127–131.
Wang J M, Wang L, Feng Y J, *et al.* High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of perfluorinated compounds in animal visceral and muscle tissues [J]. Food Sci, 2010, 31(4): 127–131.
- [10] 缪璐, 莫佳琳, 干宁军. 全氟辛烷磺酸、全氟辛酸及其盐类检验技术的研究进展[J]. 现代食品科技, 2011, 27(1): 101–105.
Miao L, Mo JL, Gan NJ. Study on testing perfluorooctane sulfonate(PFOS) and perfluorooctanoic acid(PFOA) in packaging material for food [J]. Mod Food Sci Technol, 2011, 27(1): 101–105.
- [11] 张倩, 张超杰, 周琪, 等. SPE-HPLC/MS 联用法测定地表水中的 PFOA 及 PFOS 含量[J]. 四川环境, 2006, 25(4): 10–18.
Zhang Q, Zhang CJ, Zhou Q, *et al.* Quantitative characterization of PFOS and PFOA in the surface water by SPE-HPLC/MS [J]. Sichuan Environ, 2006, 25(4): 10–18.
- [12] Gurugek S, Managep M, Ymanaka N, *et al.* Species-specific concentrations of perfluoroalkyl contaminants in farm and pet animals in Japan [J]. Chemosphere, 2008, 73(1): S210–S215.
- [13] Wang JM, Shi YL, Pan YY, *et al.* Perfluorooctane sulfonate(PFOS)and other fluorochemicals in viscera and muscle of farmed pigs and chickens in Beijing, china [J]. Anal Chem, 2010, 55(31): 3550–3555.
- [14] 潘媛媛, 史亚利, 蔡亚岐. 高效液相色谱-串联质谱联用测定人血液中的全氟化合物[J]. 分析化学, 2008, 36(10): 1321–1326.
Pan YY, Shi YL, Cai YQ. Determination of perfluorinated compounds in human blood samples by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2008, 36(10): 1321–1326.
- [15] 王懿. 持久性全氟化合物典型污染源环境污染特性研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.
Wang Y. Research on persistent perfluorinated compounds environmental contamination characteristics in typical pollution sources[D]. Nanjing: Nanjing Agriculture University. 2011
- [16] 潘媛媛, 史亚利, 蔡亚岐. 鱼、贝类等水产品中全氟化合物分析方法的研究[J]. 分析化学, 2008, 36(12): 1619–1623.
Pan YY, Shi YL, Cai YQ. Determination of 9 perfluorinated compounds in aquatic products: fish and shellfish [J]. Chin J Anal Chem, 2008, 36(12): 1619–1623.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



白文荟, 硕士研究生, 主要研究方向为食品质量安全快速检测技术。
E-mail: belle1997@sina.com



陈爱亮, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品质量安全快速检测技术。
E-mail: ailiang.chen@gmail.com