

LC-MS/MS 法测定猪肉中全氟和多氟烷基化合物

LCMSMS-990

摘要： 本文使用岛津三重四极杆液质联用仪建立了猪肉中 23 种全氟和多氟烷基化合物（PFAS）的分析方法。使用内标法定量，各组分在 0.1 ng/mL~50 ng/mL 浓度范围内，线性相关系数 r 大于 0.997，检出限在 0.002 ng/mL~0.029 ng/mL 之间。使用低、中、高浓度标准品溶液分别连续进样 6 针，保留时间的 RSD 在 0.01%~0.12% 之间，峰面积的 RSD 在 0.60%~4.96% 之间，加标回收率良好。该方法满足 2024 年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册《食品中全氟和多氟烷基化合物测定的标准操作程序》要求，可为相关从业人员提供参考。

关键词： 三重四极杆液质联用仪 全氟化合物 猪肉

技术特点：

- ❖ 加装延迟柱，将目标峰与背景干扰峰分开，避免了系统带来的背景干扰。
- ❖ 检出限 0.002~0.029 ng/mL，优于 2024 年环评手册 (0.06~0.12 ng/mL)，体现了最佳的灵敏度。

全氟和多氟烷基化合物（PFAS）是一类具有持久性和生物累积性的人为污染物，常见于环境、饮用水以及食品包装中。由于其特殊的化学结构非常稳定，即使残留在环境中数百年也不会被分解。经证实，PFAS 会增加生殖系统和内分泌系统病变的风险，甚至可能会诱发人和动物的癌症及其他生殖疾病。

多国的暴露评估数据表明，膳食摄入是人体 PFAS 暴露的最主要途径。在第六次中国总膳食研究（TDS）中，水产类、蛋类、肉类中 PFAS 污染水平较高，乳类膳食中未检出 PFAS，植物性膳食中检出率浓度水平较低。

全氟化合物的检测和分析已经成为全球关注的问题，但是这类化合物的分析依然面临很多挑战：种类繁多，结构相似，短链和长链理化性质差异大，需要达到极低的检出限才能检出，并且在样品制备和检测时存在诸多干扰等。

本文参考 2024 年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册《食品中全氟和多氟烷基化合物测定的标准操作程序》，使用岛津三重四极杆液质联用仪建立了猪肉中 23 种 PFAS 的检测方法，可为相关从业人员提供参考。

实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050，配置信息如下：

系统控制器：	CBM-40	脱气机：	DGU-403
输液泵：	LC-40D XS×2	柱温箱：	CTO-40S
自动进样器：	SIL-40C XS	质谱仪：	LCMS-8050
色谱工作站：	Labsolutions Ver. 5.118		

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack GISS-HP C18（150 mm x 2.1 mm I.D., 3 μ m, 岛津（上海）实验器材有限公司, P/N: 227-30924-03）

延迟柱：Shim-pack Scepter C18-120（50 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μ m, 岛津（上海）实验器材有限公司, P/N: 227-31012-03）

流动相：A-2mM 乙酸铵水溶液；B- 甲醇 进样体积：2 μL
 流速：0.4 mL/min 柱温：35°C
 洗脱方式：梯度洗脱，B 相起始浓度为 20%，时间程序如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	单元	处理命令	值
0.50	泵	B Conc	20
9.00	泵	B Conc	95
12.00	泵	B Conc	95
12.10	泵	B Conc	20
15.00	控制器	STOP	

质谱条件

离子化模式：ESI⁻ 雾化气流速：3.0 L/min
 接口温度：250°C 干燥气流速：3.0 L/min
 D L 温度：150°C 加热气流速：17.0 L/min
 加热模块温度：200°C 喷针位置：-1
 扫描模式：多反应监测 (MRM) MRM 参数：见表 2

表 2 MRM 参数

序号	化合物名称	化合物缩写	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)	定量内标
1	全氟丁酸	PFBA	375-22-4	213.1	169.1*	25	8	29	¹³ C ₄ -PFBA
2	全氟戊酸	PFPeA	2706-90-3	263.0	219.0*	29	7	21	¹³ C ₅ -PFPeA
					69.0	26	43	16	
3	全氟丁烷磺酸	PFBS	375-73-5	299.0	80.0*	15	37	12	¹³ C ₃ -PFBS
					99.0	15	27	15	
4	全氟己酸	PFHxA	307-24-4	313.0	269.0*	15	8	27	¹³ C ₅ -PFHxA
					119.0	16	19	22	
5	全氟戊烷磺酸	PFPeS	630402-22-1	349.0	80.0*	17	36	13	¹³ C ₃ -PFBS
					99.0	17	29	13	
6	全氟庚酸	PFHpA	375-85-9	363.0	319.0*	18	11	14	¹³ C ₄ -PFHpA
					169.0	17	16	28	
7	全氟己烷磺酸	PFHxS	355-46-4	399.0	78.0*	20	39	16	¹³ C ₃ -PFHxS
					98.8	30	32	18	
8	4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸	ADONA	919005-14-4	377.0	251.0*	19	11	17	¹³ C ₉ -PFNA
					85.0	19	29	16	
9	全氟辛酸	PFOA	335-67-1	413.0	369.0*	21	9	17	¹³ C ₈ -PFOA
					169.0	21	18	29	

10	全氟庚烷磺酸	PFHpS	375-92-8	449.0	78.0* 98.8	13 23	55 38	28 19	¹³ C ₈ -PFOS
11	全氟壬酸	PFNA	375-95-1	463.0	419.0* 219.0	23 22	11 17	29 30	¹³ C ₉ -PFNA
12	全氟辛烷磺酸	PFOS	1763-23-1	499.0	80.0* 98.8	26 26	47 43	27 15	¹³ C ₈ -PFOS
13	9-氯-3-氧杂全氟壬烷磺酸	6:2 CIPFAES	73606-19-6	530.9	351.0* 82.9	28 26	25 26	22 17	¹³ C ₈ -PFOS
14	全氟壬烷磺酸	PFNS	98789-57-2	548.9	79.9* 98.9	28 30	53 46	15 17	¹³ C ₈ -PFOS
15	全氟癸酸	PFDA	335-76-2	513.0	469.0* 219.0	26 24	10 17	22 21	¹³ C ₆ -PFDA
16	全氟癸烷磺酸	PFDS	2806-15-7	598.9	79.9* 98.9	30 32	55 49	15 17	¹³ C ₈ -PFOS
17	全氟十一酸	PFUnDA	2058-94-8	563.0	519.0* 269.0	28 30	12 17	28 11	¹³ C ₇ -PFUnDA
18	11-氯-3-氧杂全氟十一烷磺酸	8:2 CIPFAES	83329-89-9	630.9	451.1* 82.9	32 34	28 28	22 16	¹³ C ₈ -PFOS
19	全氟十二酸	PFDODA	307-55-1	613.0	569.0* 269.0	32 30	11 18	20 12	¹³ C ₂ -PFDODA
20	全氟十三酸	PFTeDA	72629-94-8	663.0	619.0* 269.0	34 34	12 19	22 12	¹³ C ₂ -PFTeDA
21	全氟十四酸	PFTeDA	376-06-7	712.9	668.9* 369.0	20 38	14 20	38 15	¹³ C ₂ -PFTeDA
22	全氟十六酸	PFHxDA	67905-19-5	813.0	769.0* 369.0	24 24	14 22	22 16	¹³ C ₂ -PFTeDA
23	全氟十八酸	PFODA	16517-11-6	912.9	868.9* 268.9	26 26	16 28	26 13	¹³ C ₂ -PFTeDA
24	¹³ C ₄ -全氟丁酸	¹³ C ₄ -PFBA	1017281-29-6	217.1	172.1*	25	8	29	-
25	¹³ C ₅ -全氟戊酸	¹³ C ₅ -PFPeA	2483735-37-9	268.0	222.9* 70.0	29 26	7 43	21 16	-
26	¹³ C ₃ -全氟丁烷磺酸	¹³ C ₃ -PFBS	2708218-84-0	302.0	80.0* 99.0	15 15	37 27	12 15	-
27	¹³ C ₅ -全氟己酸	¹³ C ₅ -PFHxA	2328024-54-8	318.0	273.0* 120.0	15 16	8 19	27 22	-
28	¹³ C ₄ -全氟庚酸	¹³ C ₄ -PFHpA	2328024-55-9	367.0	322.0* 168.8	18 17	11 16	14 28	-

29	¹³ C ₃ - 氟己烷磺酸	¹³ C ₃ -PFHxS	2708218-86-2	401.9	80.0* 98.8	20 30	39 32	16 18	-
30	¹³ C ₈ -全氟辛酸	¹³ C ₈ -PFOA	1350614-84-4	420.9	376.0* 172.0	20 11	10 18	19 29	-
31	¹³ C ₉ -全氟壬酸	¹³ C ₉ -PFNA	2283397-80-6	471.9	427.0* 171.8	23 22	11 17	29 30	-
32	¹³ C ₈ - 全氟辛烷磺酸	¹³ C ₈ -PFOS	2795-39-3	506.9	80.0* 99.0	26 26	47 43	27 15	-
33	¹³ C ₆ -全氟癸酸	¹³ C ₆ -PFDA	2328024-56-0	518.9	474.0* 219.0	26 24	10 17	22 21	-
34	¹³ C ₇ - 全氟十一酸	¹³ C ₇ -PFUnDA	2058-94-8	569.9	525.0* 270.0	28 30	12 17	28 11	-
35	¹³ C ₂ - 全氟十二酸	¹³ C ₂ -PFD _o DA	960315-52-0	614.9	569.9* 269.0	32 30	11 18	20 12	-
36	¹³ C ₂ - 全氟十四酸	¹³ C ₂ -PFTeDA	2708218-82-8	714.9	670.0* 169.0	20 38	14 20	38 15	-

* 代表定量离子对。

1.3 标准品溶液的配制

使用甲醇将 23 种混合标准品溶液配制成 200 ng/mL 的混合标准中间液。使用甲醇将 13 种同位素混合内标溶液配制成 200 ng/mL 的内标工作液。吸取混合标准中间液适量，加入内标工作液，用甲醇配制成 0.1 ng/mL、0.2 ng/mL、1 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、50 ng/mL 的混合标准系列溶液，内标浓度为 5 ng/mL。

1.4 样品前处理

参照 2024 年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册《食品中全氟和多氟烷基化合物测定的标准操作程序》，畜禽肉及水产品前处理流程见图 1。



图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 背景干扰的消除

液相系统中存在各种聚四氟乙烯材料的管路和密封圈，不同品牌、不同批次试剂中全氟烷基化合物的本底水平也不同，除更换相关管路外，在混合器和进样阀之间加装延迟柱，可以有效地将目标峰与背景干扰峰分开，避免了系统、流动相带来的背景干扰。如图 2 所示。

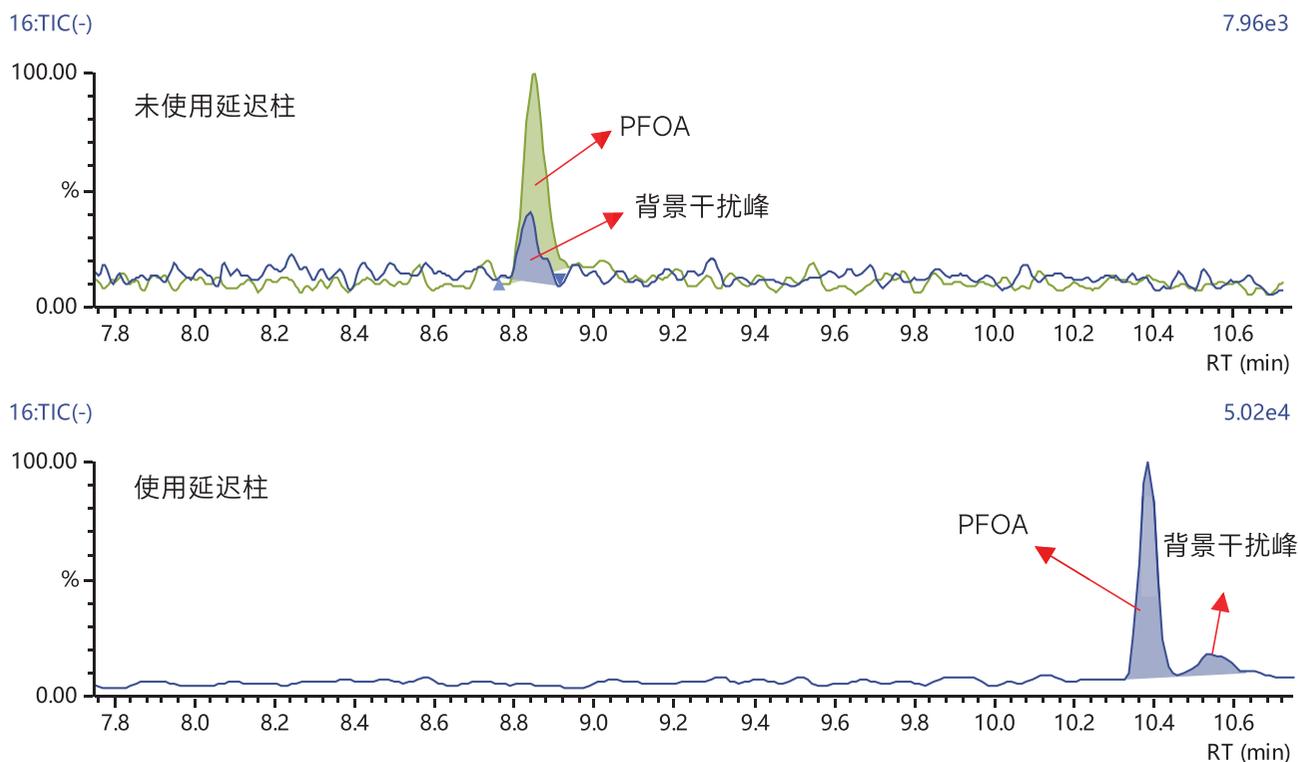
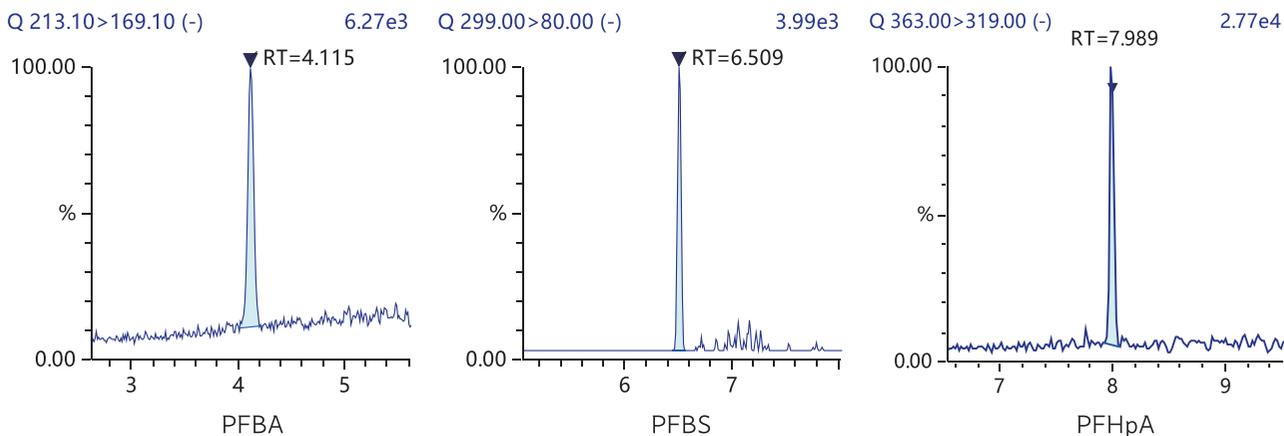


图 2 加装延迟柱前后对比色谱图

2.2 标准品溶液的 MRM 色谱图



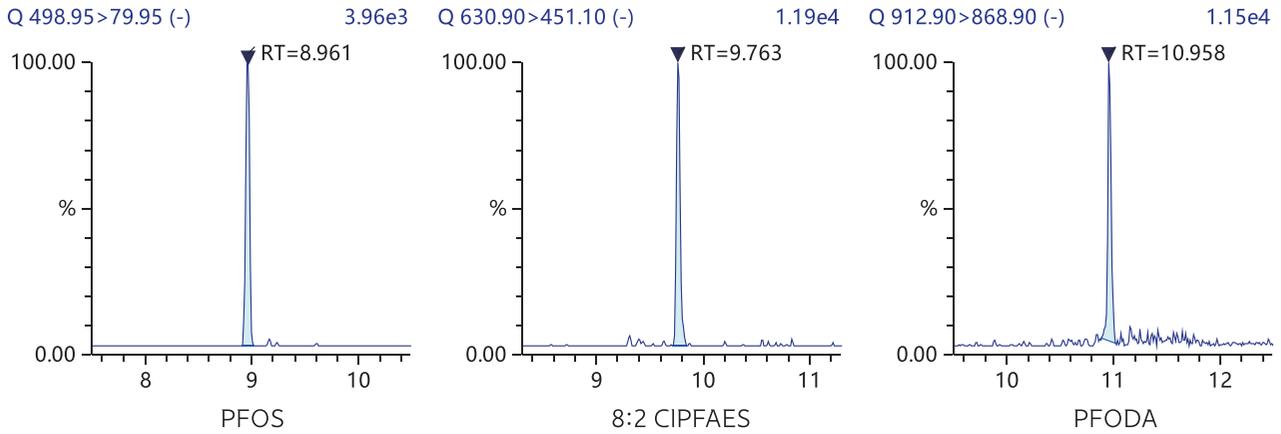


图3 部分标准品溶液 MRM 色谱图 (0.1 µg/L)

2.3 校准曲线和检出限

按照 1.2 项下分析条件, 对系列浓度的混合标准工作液进样分析, 内标法定量。以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标, 绘制校准曲线, 代表性校准曲线如图 4 所示。23 种 PFAS 在 0.1~50 ng/mL 浓度范围内线性关系良好, 相关系数 r 大于 0.997, 各校准点准确度在 91.1%~111.6% 之间。根据各化合物最低浓度点标样数据, 以 3 倍信噪比计算检出限, 各化合物检出限及线性相关系数如表 3 所示。

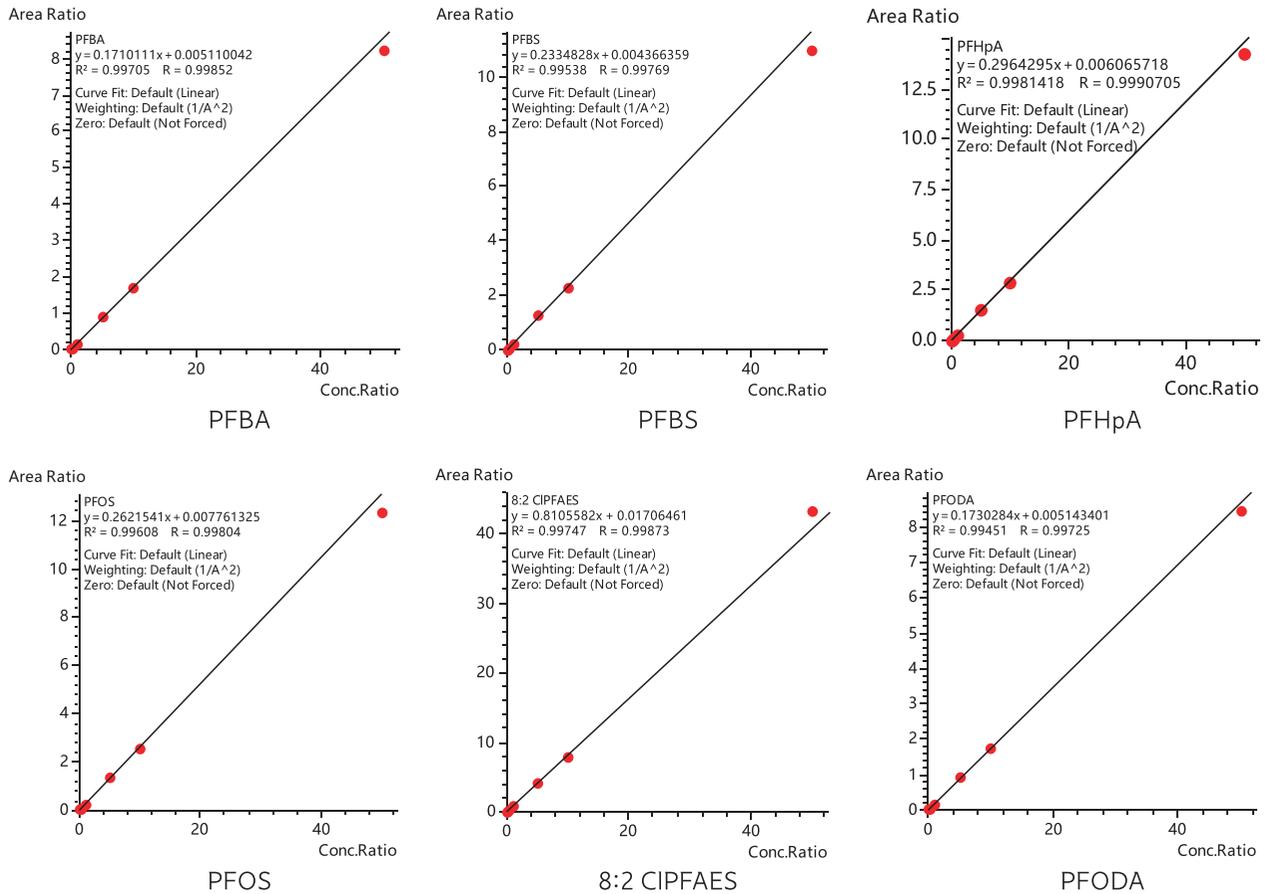


图4 代表性校准曲线

表3 各组分相关系数及检出限

序号	化合物名称	相关系数 (r)	准确度 (%)	检出限 (ng/mL)
1	PFBA	0.998	96.3-107.2	0.019
2	PFPeA	0.999	97.6-107.9	0.029
3	PFBS	0.998	94.2-108.9	0.016
4	PFHxA	0.998	95.0-111.5	0.021
5	PFPeS	0.999	94.8-106.9	0.004
6	PFHpA	0.999	96.1-106.1	0.014
7	PFHxS	0.997	93.1-111.6	0.005
8	ADONA	0.997	91.3-107.9	0.002
9	PFOA	0.999	95.0-105.9	0.027
10	PFHpS	0.999	94.4-105.0	0.002
11	PFNA	0.999	95.6-106.4	0.022
12	PFOS	0.998	94.3-109.1	0.003
13	6:2 CIPFAES	0.998	91.1-103.4	0.003
14	PFNS	0.999	96.2-104.4	0.007
15	PFDA	0.998	95.5-107.1	0.025
16	PFDS	0.999	95.7-102.9	0.003
17	PFUnDA	0.998	94.8-106.5	0.026
18	8:2 CIPFAES	0.999	93.7-106.9	0.006
19	PFDODA	0.998	94.9-110.0	0.021
20	PFTTrDA	0.999	95.3-109.5	0.025
21	PFTeDA	0.998	94.5-109.9	0.020
22	PFHxDA	0.997	91.2-108.6	0.010
23	PFODA	0.997	91.5-109.8	0.009

2.4 重复性实验

取标准品溶液低 (0.1 ng/mL)、中 (1 ng/mL)、高 (10 ng/mL) 3 个浓度水平, 每个浓度水平连续进样 6 次, 考察仪器的重复性。结果如表 4 所示, 23 种 PFAS 保留时间的 RSD 在 0.01%-0.12% 之间, 峰面积的 RSD 在 0.60%-4.96% 之间, 仪器精密度良好。

表4 重复性结果

序号	化合物名称	0.1 ng/mL		1 ng/mL		10 ng/mL	
		保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)
1	PFBA	0.10	3.96	0.06	0.97	0.03	0.60
2	PFPeA	0.06	3.41	0.01	1.63	0.06	0.92
3	PFBS	0.12	2.51	0.05	1.74	0.06	0.87

4	PFHxA	0.07	3.08	0.04	1.84	0.07	1.30
5	PFPeS	0.03	3.24	0.03	3.13	0.07	1.49
6	PFHpA	0.04	3.06	0.03	1.88	0.06	0.82
7	PFHxS	0.05	4.58	0.03	2.89	0.05	1.69
8	ADONA	0.04	2.38	0.03	1.26	0.06	0.90
9	PFOA	0.04	2.86	0.03	1.91	0.05	0.88
10	PFHpS	0.09	4.27	0.04	2.33	0.05	1.96
11	PFNA	0.03	3.85	0.03	3.25	0.05	1.85
12	PFOS	0.05	1.45	0.03	3.17	0.05	2.65
13	6:2 CIPFAES	0.02	3.64	0.03	3.16	0.05	1.24
14	PFNS	0.04	2.49	0.03	4.96	0.05	2.57
15	PFDA	0.02	3.55	0.03	2.27	0.05	1.86
16	PFDS	0.04	3.53	0.02	4.04	0.04	2.17
17	PFUnDA	0.03	2.61	0.03	3.58	0.04	1.25
18	8:2 CIPFAES	0.01	4.40	0.03	1.96	0.04	0.91
19	PFDODA	0.02	4.69	0.03	2.22	0.04	1.48
20	PFTTrDA	0.03	4.46	0.03	2.26	0.04	2.23
21	PFTeDA	0.02	2.53	0.02	3.12	0.04	1.58
22	PFHxDA	0.05	2.85	0.03	0.93	0.04	1.50
23	PFODA	0.04	4.25	0.02	2.69	0.04	1.05

2.5 加标回收率

取空白猪肉样品进行加标回收测定，分别添加标准品溶液低（0.1 ng/mL）、中（1 ng/mL）、高（10 ng/mL）3个浓度水平，按照上述所建立的方法进行样品处理及测定。每个浓度水平重复3份平行样品，计算加标回收率和相对标准偏差（RSD）。结果如表5所示，23种PFAS的加标回收率在61.9%-113.9%之间，RSD在0.4%-7.5%之间。

表5 各组分添加回收率结果

序号	化合物名称	0.1 ng/mL		1 ng/mL		10 ng/mL	
		回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
1	PFBA	106.7	2.3	101.5	0.8	94.5	0.5
2	PFPeA	91.0	0.4	99.1	0.4	87.8	0.9
3	PFBS	103.7	5.0	103.6	2.0	96.5	2.7
4	PFHxA	109.9	5.3	103.6	4.0	97.9	1.0
5	PFPeS	87.1	4.6	98.3	1.8	91.0	0.5
6	PFHpA	98.9	2.4	92.6	2.2	100.2	3.0
7	PFHxS	83.4	1.5	97.4	4.1	96.5	2.7
8	ADONA	69.4	7.4	72.5	3.6	71.9	3.3

9	PFOA	106.3	2.2	104.3	2.4	95.9	1.3
10	PFHpS	85.9	2.0	106.5	1.1	105.0	1.4
11	PFNA	104.2	0.5	102.6	2.7	96.7	2.7
12	PFOS	100.2	6.5	103.6	3.4	96.4	2.4
13	6:2 CIPFAES	111.8	7.5	100.0	2.6	91.2	1.9
14	PFNS	96.9	6.5	113.9	2.7	101.8	2.8
15	PFDA	108.1	0.8	103.9	2.0	98.0	3.1
16	PFDS	81.3	8.7	107.4	8.8	103.0	2.3
17	PFUnDA	105.0	1.9	102.3	2.4	98.6	0.4
18	8:2 CIPFAES	87.4	1.1	91.1	4.3	92.0	2.5
19	PFDoDA	81.8	6.6	104.9	2.4	97.9	2.7
20	PFTTrDA	63.3	3.9	69.1	5.3	61.9	1.5
21	PFTeDA	92.4	1.8	103.4	1.8	95.1	2.7
22	PFHxDA	86.3	8.8	100.5	4.5	80.2	1.2
23	PFODA	73.0	6.5	87.8	5.6	72.7	0.5

■ 结论

本文使用岛津超高效液相色谱仪与三重四极杆质谱仪联用，参考 2024 年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册《食品中全氟和多氟烷基化合物测定的标准操作程序》，建立了猪肉中 23 种 PFAS 的分析方法，并进行了详尽的方法学考察。实验结果表明，该方法灵敏度高，专属性强，可为相关从业人员提供参考。

岛津应用云

