

利用三重四极杆质谱仪分析全氟及多氟烷基物质 (PFAS) 第 2 部分——牛奶

Nozomi Maeshima

特点描述

- ◆ 经优化的前处理流程与 LC-MS/MS 分析条件可精准定量 0.01 µg/kg 牛奶中 AOAC SMPR 规定的 30 种主要 PFAS。
- ◆ 该方法可用于对食品中的 PFAS 进行分析检测。

■ 引言

全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 是四千多种有机氟化合物的统称。全氟辛酸磺酸 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 是 PFAS 的代表性化合物。它们因具备出色的防水、防油、耐热和耐化学腐蚀特性而广泛应用于阻燃剂、食品包装材料和胶粘涂层等领域。由于其结构稳定性, PFAS 也广泛存在于环境中。

最新的研究表明, 当奶牛摄入被 PFAS 污染的饲料或水时, PFAS 会转移至乳制品中¹⁾。人们担忧摄入受 PFAS 污染的乳制品可能会带来潜在的健康风险。因此, 定量评估乳制品中的 PFAS 含量至关重要。为了监测乳制品中的 PFAS 浓度, 需要有一种高精度、高灵敏度的定量方法。

这篇应用报告介绍了一种采用 LC-MS/MS 对牛奶中的 PFAS 进行定量的分析方法。通过加标回收试验对 AOAC INTERNATIONAL²⁾ 规定的 30 种 PFAS 进行了分析与评价。通过优化分析条件, 所有化合物的回收率均比较高。

■ 样品与预处理

作为标准品和内标 (ISTD), L-PFUdS、L-PFTrDS、L-PFDoS、10:2 FTS 及 PFAC30PAR 和 MPFAC-HIF-ES 的两种标准混合物均购自 Wellington Laboratories。全脂牛奶购自当地的一家杂货店, 并在前处理前于 4°C 的条件下储存。

提取和纯化均采用基于 FDA 发布方法的 QuEChERS 法进行³⁾。方法步骤如图 2 和图 3 所示。

称取 10 g 牛奶样品加入 50 mL 试管中, 依次加入 10 µL ISTD、10 mL 乙腈和 150 µL 甲酸, 用手剧烈振荡 10 秒。加入一包 QuEChERS 萃取盐 (Supel QuE, Sigma-Aldrich, 货号: 55295-U), 立即用手剧烈振荡 10 秒, 然后在摇床上再振荡 5 分钟。样品在室温下以 4000 rpm 离心 5 分钟, 再将 8 mL 乙腈层转移至新的 50 mL 试管中。

加入 Supel QuE PSA/ENVI-Carb 管 3 (Sigma-Aldrich, 货号: 55479-U), 作为分散 SPE (d-SPE) 吸附剂, 立即用手剧烈振荡混合物 10 秒, 再置于振荡器上继续振荡 5 分钟。样品再次在室温下以 4000 rpm 离心 5 分钟, 收集 6 mL 上清液至新试管中。

样品经 TurboVap LV 氮吹浓缩仪 (Biotage) 浓缩至体积小于 1 mL 后, 用 90% 甲醇水溶液定容至 1 mL。根据初步实验, 样品溶液完全干燥会导致 PFOSA、NMeFOSA、NEtFOSA、NMeFOSE 和 NEtFOSE 的回收率显著降低。因此, 在氮吹浓缩过程中需谨慎操作, 避免样品溶液体积减少至 0.5 mL 以下。涡旋振荡 10 秒后, 将溶液转移至 1.5 mL 试管中,

于 4°C、15,000 rpm 条件下离心 10 分钟。随后将上清液转移至小瓶中, 用于 LC-MS/MS 分析。

■ 分析条件

分析采用配备超高效液相色谱仪 Nexera™ X3 UHPLC 的三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX 进行 (图 1)。分析条件如表 1 所示。为防止溶剂中的 PFAS 污染造成的干扰, 在混合器和自动进样器之间采用 SUS 管道 (300 mm×0.3 mm I.D., 货号: 228-69955-41) 安装延迟柱。延迟柱延长了溶剂中 PFAS 的洗脱时间, 使其与样品中的 PFAS 完成分离。对经确认无检出 PFAS 的 PP 小瓶 (Shimadzu GLC, 货号: GLC-IVS-100) 进行了观察。



图 1 Nexera™ X3 与 LCMS-8060NX

表 1 LC-MS/MS 分析条件

[HPLC 条件] Nexera X3	
色谱柱	: Shim-pack Scepter™ C18-120 (100 mm × 2.1 mm I.D., 3 µm) ^{*1}
延迟柱	: Shim-pack Scepter C18-120 (50 mm × 2.1 mm I.D., 3 µm) ^{*2}
流动相 A	: 2 mmol/L 乙酸铵的乙腈 / 水溶液 (5:95, 体积比)
流动相 B	: 乙腈
流速	: 0.3 mL/min (仅在 10.01 min-12 min 期间为 0.6 mL/min)
梯度程序	: B 浓度 20% (0 min) → 100% (10 min-12 min) → 20% (12.01 min-15 min) 在 1 至 9.6 min 期间, 通过流动切换阀将流动相引入质谱仪。
柱温	: 40°C
进样量	: 5 µL (进样前后共进样 10 µL 水。)
[MS 条件] LCMS-8060NX	
离子源	: ESI, 负离子模式 雾化气体: 2 L/min
加热气流速	: 10 L/min
干燥气流速	: 10 L/min
DL 温度	: 200°C
接口温度	: 250°C
加热模块温度	: 400°C
探针位置	: +2 mm

^{*1} 227-31014-05

^{*2} 227-31014-03

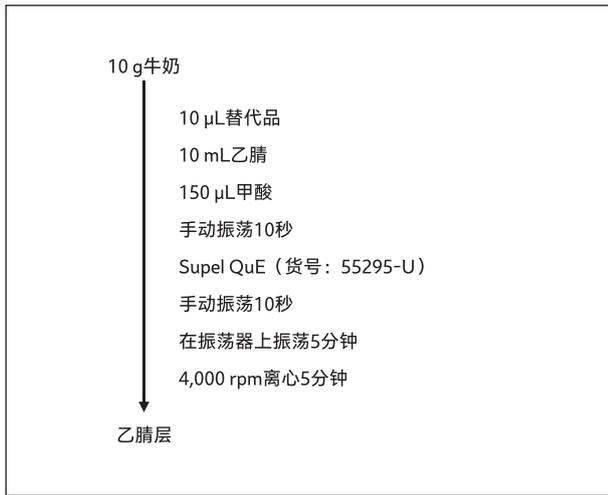


图2 提取步骤

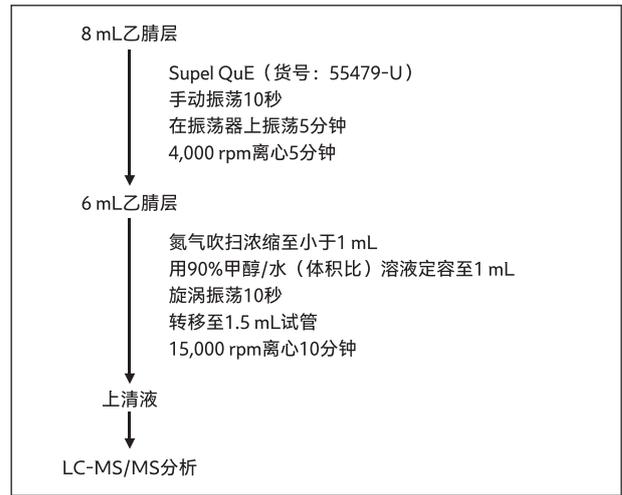


图3 纯化步骤

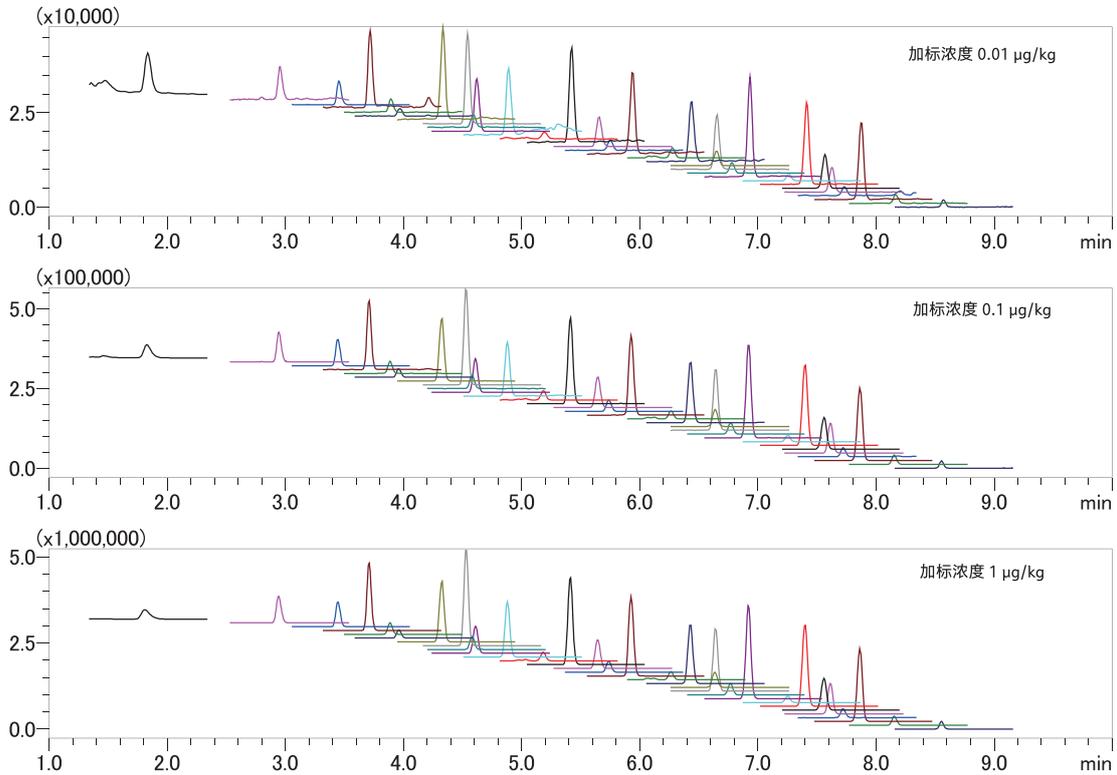


图4 牛奶样品中加标 PFAS 的 MRM 色谱图

MRM 色谱图与标准曲线

图4所示为30种PFAS的同步分析MRM色谱图。所有化合物在8分钟内完成洗脱，均实现了良好的分离。经确认，认为会影响PFOS的MRM通道的牛磺脱氧胆酸(TDCA)、牛磺鹅脱氧胆酸(TCDCA)及牛磺熊脱氧胆酸(TUDCA)均能与PFOS充分分离(数据未显示)。

代表性化合物的标准曲线如图5所示。加标牛奶样品的标准品与ISTD均接受了预处理，并针对所有目标化合物建立了0.005 µg/kg至1 µg/kg范围内的标准曲线。表2所示的内标用于校正峰面积值。所有化合物的决定系数(R^2)均高于0.99，表明线性关系良好。小瓶中的溶液浓度范围为0.03 ng/mL至6 ng/mL。

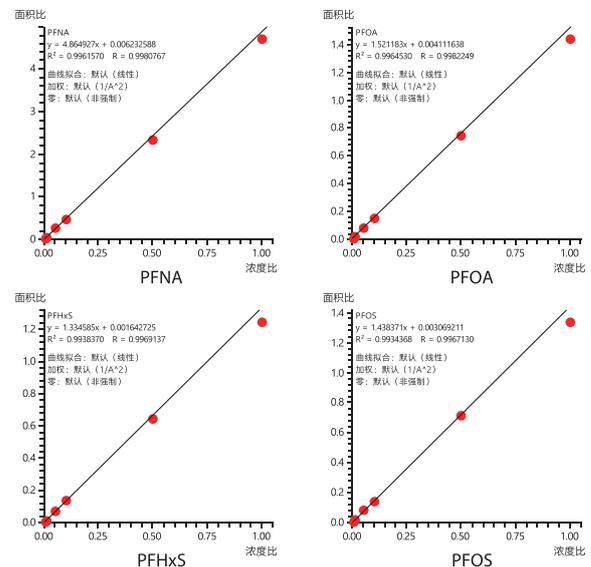


图5 加标浓度范围为0.005至1 µg/kg的标准曲线

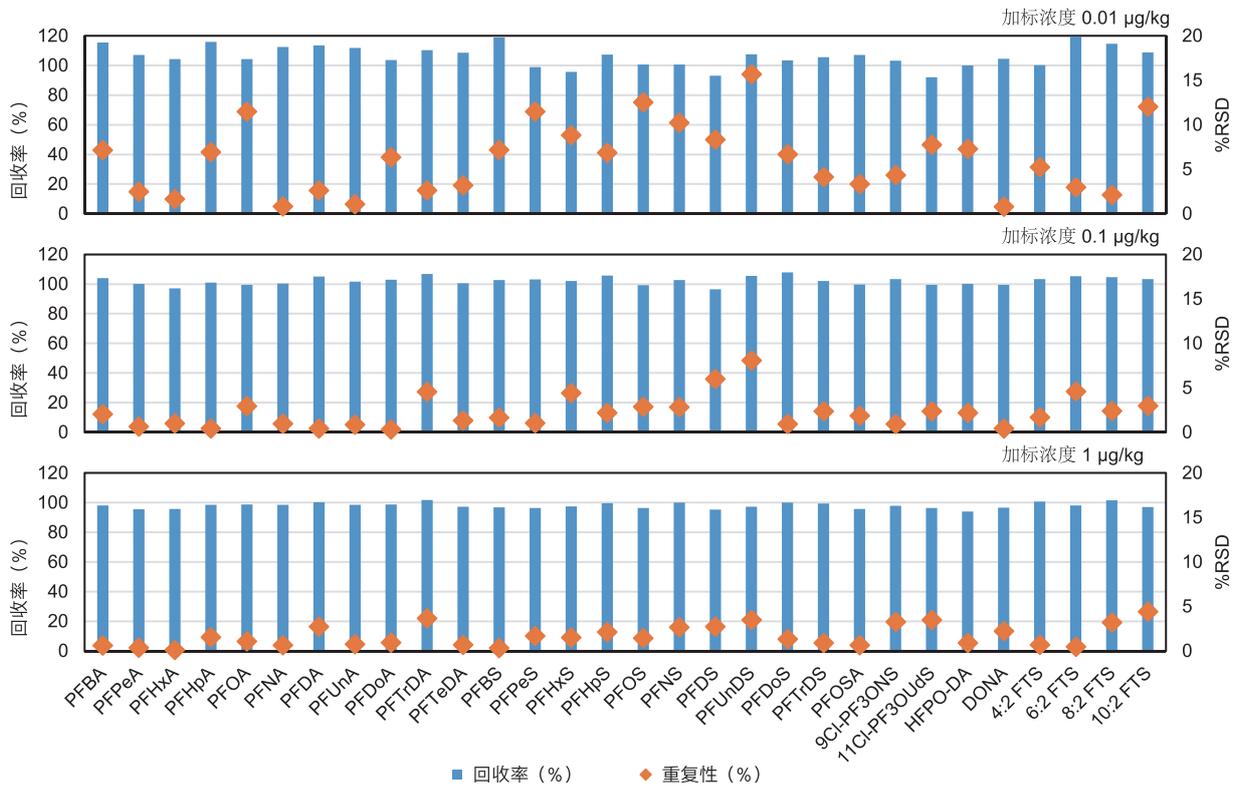


图 6 QC 样品的回收率与重复性 (n=3)

回收试验

在 0.01、0.1 和 1 µg/kg 浓度水平下进行回收试验，并评价回收率与重复性。结果如图 6 所示。该步骤从预处理开始按一式三份进行，并使用基质匹配标准曲线进行了定量分析。根据 AOAC SMPR 的要求，PFOS、PFOA、PFNA 及 PFHxS 的定量限 (LOQ) 须 ≤ 0.01 µg/kg，回收率需控制在 65-135% 范围内，重复性需 ≤ 25%。其他 PFAS 的 LOQ 为：PFBA 和 PFPeA 为 1.0 µg/kg，其余物质为 0.1 µg/kg (表 3)。

本次验证中，所有化合物在 0.01 µg/kg 加标浓度下的回收率为 92.0%-119.6%，重复性 ≤ 15.7%；在 0.1 µg/kg 加标浓度下的回收率为 96.6%-107.8%，重复性 ≤ 8.1%；在 1 µg/kg 加标浓度下的回收率为 93.9%-101.7%，重复性 ≤ 4.4%。

表 2 化合物与 ISTD 组合

化合物	ISTD	化合物	ISTD
PFBA	¹³ C ₄ -PFBA	PFOS	¹³ C ₈ -PFOS
PFPeA	¹³ C ₅ -PFPeA	PFNS	¹³ C ₇ -PFUnA
PFHxA	¹³ C ₅ -PFHxA	PFDS	¹³ C ₂ -PFDOA
PFHpA	¹³ C ₄ -PFHpA	PFUnDS	¹³ C ₈ -PFOSA
PFOA	¹³ C ₈ -PFOA	PFDOS	¹³ C ₂ -PFTeDA
PFNA	¹³ C ₉ -PFNA	PFTTrDS	¹³ C ₂ -PFTeDA
PFDA	¹³ C ₆ -PFDA	PFOSA	¹³ C ₆ -PFOSA
PFUnA	¹³ C ₇ -PFUnA	9Cl-PF3ONS	¹³ C ₈ -PFOS
PFDOA	¹³ C ₇ -PFUnA	11Cl-PF3OUdS	¹³ C ₃ -HFPO-DA
PFTTrDA	¹³ C ₈ -PFOSA	HFPO-DA	¹³ C ₃ -HFPO-DA
PFTeDA	¹³ C ₂ -PFTeDA	DONA	¹³ C ₄ -PFHpA
PFBS	¹³ C ₃ -PFBS	4:2 FTS	¹³ C ₂ -4:2 FTS
PFPeS	¹³ C ₄ -PFHpA	6:2 FTS	¹³ C ₂ -6:2 FTS
PFHxS	¹³ C ₃ -PFHxS	8:2 FTS	¹³ C ₂ -8:2 FTS
PFHpS	¹³ C ₆ -PFDA	10:2 FTS	¹³ C ₂ -8:2 FTS

表 3 AOAC SMPR 的标准

化合物	LOQ (µg/kg)	回收率 (%)	重复性 (%)
PFOA	≅ 0.01	65-135	≅ 25
PFNA	≅ 0.01	65-135	≅ 25
PFHxS	≅ 0.01	65-135	≅ 25
PFOS	≅ 0.01	65-135	≅ 25
PFBA 和 PFPeA	≅ 1.0	-	-
其他 PFAS	≅ 0.1	-	-

结论

本应用报告介绍了对 AOAC INTERNATIONAL 规定的牛奶样品中的 30 种 PFAS 进行的分析。分析采用 LCMS-8060NX 与 Nexera X3 UHPLC 系统联用完成。同时采用 Shim-pack Scepter 色谱柱，获得了良好的分离效果和峰形。回收率试验结果令人满意，所有化合物在 0.01、0.1 和 1 µg/kg 加标浓度下的回收率均保持在 95.7%-112.5% 的范围内。

参考文献

- 1) E.D.Van Asselt 等人全氟辛烷磺酸 (PFOS) 从污染饲料向乳制品的转移，《食品化学》141 (2013) 1489-1495
- 2) AOAC SMPR® 2023.003
- 3) 采用液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS) 测定食品和饲料中的 30 种全氟及多氟烷基物质 (PFAS)，FDA，C-010.03

岛津应用云



Nexera 和 Shim-pack Scepter 是岛津制作所其附属公司在日本和其他国家的商标。



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

http://www.shimadzu.com.cn

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2025 年 4 月

> 请填写调查问卷

相关产品 某些产品可能更新为更新的型号。



> LCMS-TQ RX系列
三重四极杆LC-MS/MS
三重四极杆LC-MS/MS



> LabSolutions Insight
多分析物定量软件

相关解决方案

> 食品与饮料

> 食品接触材料 (FCM)

> 价格咨询

> 产品咨询

> 技术服务/支持咨询

> 其他咨询