

气相色谱-四极杆/飞行时间质谱法快速测定 化妆品中全氟和多氟化合物

曾广丰^{1,2}, 谢建军^{1,2}, 王璐^{1,2}, 王志元^{1,2}, 侯颖烨^{1,2}, 蔡翠玲^{1,2},
肖可茵^{1,2}, 董洁^{1,2}, 李扬杰³

(1. 广州海关技术中心, 广东 广州 510623; 2. 国家化妆品质量安全检测重点实验室(广州), 广东 广州 510623;

3. 广东省药品检验所, 广东 广州 510663)

摘要: 本研究建立了 QuEChERS 法净化, 结合气相色谱-四极杆/飞行时间质谱(GC-Q-TOF MS)法快速检测化妆品中全氟和多氟化合物(PFASs)的含量。样品经乙酸乙酯提取, 无水硫酸钠脱水, 石墨化炭黑(GCB)和硅胶粉(Si)分散固相萃取净化。目标物经 DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)分离, 在 EI 源全扫描模式下采集质谱信号, 外标法定量。结果表明: 在 5.0~1 000 μg/L 范围内, 8 种化合物呈现良好的线性关系, 相关系数(R^2)均大于 0.997 6, 检出限为 20.0、200.0 μg/kg, 定量限为 50.0、500.0 μg/kg; 在定量限、2 倍和 10 倍定量限 3 个添加水平下的平均回收率为 81.4%~112%, 相对标准偏差为 1.09%~7.63%($n=6$)。该方法快速、准确、灵敏度高, 可为化妆品中全氟和多氟化合物的快速检测和质量控制提供依据。

关键词: 气相色谱-四极杆/飞行时间质谱(GC-Q-TOF MS); 快速检测; 化妆品; 全氟和多氟化合物(PFASs)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)05-0682-09

doi: 10.7538/zpxb.2024.0025

Rapid Detection of Per- and Polyfluoroalkyl Compounds in Cosmetics Using Gas Chromatography-Quadrupole/Time of Flight Mass Spectrometry

ZENG Guang-feng^{1,2}, XIE Jian-jun^{1,2}, WANG Lu^{1,2}, WANG Zhi-yuan^{1,2}, HOU Ying-ye^{1,2},

CAI Cui-ling^{1,2}, XIAO Ke-yin^{1,2}, DONG Jie^{1,2}, LI Yang-jie³

(1. Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510623, China;

2. National Key Laboratory of Cosmetics Quality and Safety Testing (Guangzhou), Guangzhou 510623, China;

3. Guangdong Institute for Drug Control, Guangzhou 510663, China)

Abstract: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) are a collective term for various artificial fluorinated organic compounds. PFASs not only have hydrophilic functional groups and hydrophobic alkyl side chains, but also have fire resistance, high stability and durability, making them widely used in various industries. PFASs have the characteristics of high toxicity, persistence, bioaccumulation, and long-distance migration of persistent organic pollutants. Different types of PFASs have different harmful effects on biological organisms, and health risks are mostly concentrated in the liver, immune system, and reproductive system. At present, there are many detection methods reported for PFASs in

the food and environmental fields, while few methods have been applied for the detection of PFASs in cosmetics. In this work, a method for rapid detection of PFASs in cosmetics was developed by QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe) pretreatment coupled with gas chromatography-quadrupole/time of flight mass spectrometry (GC-Q-TOF MS). Firstly, the extraction solvents, extraction methods, and purification agents were compared, the dosage of purification agents was optimized, and the matrix effect was examined. Eight kinds of volatile PFASs, including two perfluorooctanoic acid esters, four fluoro modified polyacrylates, and two fluoro modified siloxanes in the samples were extracted with 10 mL ethyl acetate, dehydrated by 1 g anhydrous sodium sulfate, and purified by 100 mg graphitized carbon black (GCB) and 50 mg silica gel powder (Si). Target compounds were separated by DB-5MS capillary column (30 m×0.25 mm×0.25 μm), and the mass spectrum was acquired under full scan mode of EI ion source with using external standard method for quantification. The result showed that the work curves of the 8 compounds have good linear relationship, and the correlation coefficient (R^2) is greater than 0.997 6 in the range of 5.0-1 000 μg/L. The limits of detection are 20.0 and 200.0 μg/kg, and the limits of quantification are 50.0 and 500.0 μg/kg. The average recoveries at three levels range from 81.4% to 112%, and the relative standard deviations are 1.09%-7.63% ($n=6$). In total, 105 cosmetic samples purchased from Guangzhou supermarkets and online e-commerce were tested using this method, 8:2FTMAc in 2 samples are detected with 668, 1 004 μg/kg, respectively, indicating that cosmetic samples pose a risk of PFASs contamination, should be taken seriously by regulatory authorities and consumers. This method is high efficiency, sensitive and accuracy, which can provide important basis for the rapid detection and quality control of PFASs compounds in cosmetics.

Key words: gas chromatography-quadrupole/time of flight mass spectrometry (GC-Q-TOF MS); rapid detection; cosmetics; per- and polyfluoroalkyl compounds (PFASs)

全氟和多氟化合物(PFASs)是多种人造含氟有机化合物的总称,不仅具有亲水性官能团及疏水烷基侧链,还具有耐火性、高稳定性和持久性,广泛应用于各行业中^[1]。PFASs具有高毒性、持久性、生物累积性和远距离迁移性等持久性有机污染物的特点^[2],不同种类的PFASs对生物机体存在不同的危害,健康风险多集中于肝脏、免疫系统和生殖系统^[3-5]。根据美国环境保护署的最新统计,PFASs已包含9 200余种化合物,研究最热门的为全氟烷基羧酸类化合物和全氟烷基磺酸类化合物^[6],其中,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)是环境中最主要且最不易降解的PFASs,有着强稳定性及生物活性^[7]。有机来源的氟种类繁多,包括全氟或多氟取代的聚丙烯酸酯类、烷烃/烯烃类、醇类、硅氧烷类、硅烷类、磺酰胺类、醚类、酯类、磷酸酯类、丙烯酸酯类、酸类等。根据欧盟化妆品原料数据库,这些原料在化妆品中的用途非常广泛,

可以作为乳化剂、抗静电剂、稳定剂、表面活性剂、成膜剂、黏度调节剂、溶剂等^[8]。有研究报告^[9-13]在化妆品中检出的PFASs,集中在乳液、口红、睫毛膏、粉底液等,检出含量为1.4~19 μg/g。PFASs具有生殖毒性,研究表明,PFASs与孕酮水平呈正相关,提示育龄期妇女体内的PFASs可能具有干扰生殖激素稳态的潜能^[14],而人体内存在以PFOS和PFOA为主的痕量PFAS化合物^[15]。

目前,PFASs检测主要集中于食品和环境领域,化妆品领域则较少。我国关于化妆品中PFASs检测仅有2个行业标准SN/T2393—2009^[16]和SN/T 3694.1—2014^[17],检测方法主要有气相色谱法^[18]、气相色谱-质谱法^[19-20]、高效液相色谱-串联质谱法^[21-22]、基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱法^[23]等。由于全氟辛酸酯、氟调聚丙烯酸酯和氟调硅氧烷等PFASs属于挥发性化合物,使用液相色谱-质谱检测时,受液相色谱分离所需缓冲流动相的影响,电离被抑制,无法进行有效分析。

本研究针对化妆品基质干扰大的特点,采用气相色谱-四极杆/飞行时间质谱(GC-Q-TOF MS)法,通过优化样品前处理方法,降低干扰,对化妆品中8种典型的挥发性全氟和多氟烷基物质(2种全氟辛酸酯、4种氟调聚丙烯酸酯和2种氟调硅氧烷)进行高灵敏度、强特异性的检测,为保障化妆品质量安全提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890B-7200B 气相色谱-四极杆/飞行时间质谱仪:美国安捷伦科技公司产品;Heidolph multi Reax 多管涡旋振荡器:德国海道夫集团产品;BiofugePrimoR 离心机:美国赛默飞公司产品;PS-80 超声波清洗机:东莞市洁康超声波设备有限公司产品。

乙酸乙酯、乙腈、甲醇:均为色谱纯,美国赛默飞公司产品;无水硫酸钠(分析纯):广州分析化学试剂厂产品;胺丙基粉(NH₂)、石墨化炭黑(GCB)、硅胶键合十八烷基(C18)、*N*-丙基乙二胺(PSA)、硅胶(Si)、中性氧化铝(Al-N)等6种净化剂:规格均为40~60 μm,上海安谱科技有限公司产品。

十五氟辛酸甲酯(PFOAME)、全氟辛酸乙酯(PFOAET)、1H,1H,2H,2H-全氟辛基丙烯酸酯(6:2FTAc)、1H,1H,2H,2H-全氟癸基丙烯酸酯(8:2FTAc)、2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯(8:2FTMAc)、十三氟辛烷基三乙氧基硅烷(8:2FTTriEtoSi)、2-全氟癸基丙烯酸酯(10:2FTAc)、1H,1H,2H,2H-十七氟癸基三乙氧基硅烷(10:2FTTriEtoSi)等8种PFASs标准品:纯度≥98%,天津阿尔塔科技有限公司产品。用乙酸乙酯将8种标准品配制成100 mg/L标准溶液,再将8种标准溶液混合,配制成10 mg/L混合标准溶液,于4℃下避光保存。

化妆品样品:购于广州市商超和网络电商。

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件 DB-5MS 色谱柱(30 m×250 μm×0.25 μm);进样口温度290℃;不分流进样;进样量1 μL;载气流速1.5 mL/min;传输线温度300℃;程序升温:初始温度50℃,保持2 min,以20℃/min升至180℃,保持2 min,然后以5℃/min升至250℃,保持2 min,再以10℃/min升至300℃,保

持5 min。

1.2.2 质谱条件 电子电离(EI)源;四极杆温度150℃;离子源温度230℃;溶剂延迟2 min;质量扫描范围 m/z 50~500;扫描速率为5谱图/s,高分辨率模式。

1.2.3 样品前处理 精确称取1.0 g化妆品样品于50 mL聚丙烯塑料离心管中,加入10.0 mL乙酸乙酯,再加入1.0 g无水硫酸钠,摇匀,涡旋振荡提取15 min,以10 000 r/min离心5 min,吸取1.00 mL上清液于装有100 mg GCB和50 mg Si粉末的1.5 mL离心管中,涡旋振荡2 min,以12 000 r/min离心5 min,取上清液,过0.22 μm有机滤膜,供GC-Q-TOF MS测定。

2 结果与讨论

2.1 定性定量离子及高分辨质量窗口的确定

飞行时间质谱属于高分辨质谱,可以通过减小精确质量窗口来降低基质干扰,从而提高定性准确度和定量灵敏度,为化妆品基质中痕量PFASs的快速检测提供有力条件。本实验在全扫描模式下对8种PFASs进行测定,在不同质量窗口下提取目标物特征碎片的精确质量。以PFOAME为例,在精确质量窗口分别为 $\pm 5 \times 10^{-4}$ 、 $\pm 1 \times 10^{-4}$ 和 $\pm 1 \times 10^{-5}$ 的条件下,信噪比分别为15.6、28.5、58.6,示于图1,表明低精确质量窗口可以有效提高方法的选择性和灵敏度,提高定性的准确度。此外,3个精确质量窗口下的PFOAME峰面积变化不大。因此,为了保证目标分析物的检测灵敏度和提高方法的抗干扰能力,选择 $\pm 1 \times 10^{-5}$ 精确质量窗口,同时也体现了高分辨质谱的优势。8种PFASs的定性定量离子信息列于表1,由于其碎片特征性均较明显,因此选择丰度最高的碎

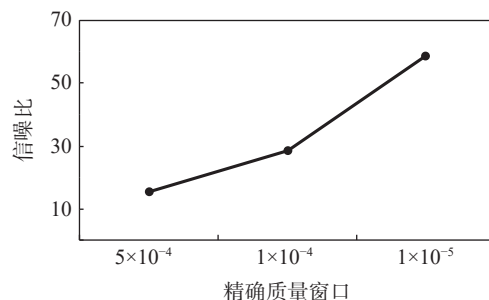


图1 精确质量窗口对PFOAME信噪比的影响

Fig. 1 Effect of precision mass window on signal to noise of PFOAME

片离子作为定量离子,丰度低于定量离子的碎片离子作为定性离子。8 种 PFASs 均能产生 m/z 68.99 $[\text{CF}_3]^+$ 碎片离子。对于 2 种全氟辛酸酯,响应最高的碎片离子为 m/z 130.99,来自于全氟烷基链碳-碳键断裂后形成的 $[\text{C}_3\text{F}_5]^+$ 。氟调聚丙烯酸酯化合物中的 m/z 99.04 碎片离子来自于丙烯酸乙酯端 $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2]^+$ 。2 种氟调硅氧烷响应最高的碎片离子为 m/z 163.08,来自于全氟烷基端碳-硅键断裂后形成的 $[\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Si}]^+$ 。

表 1 8 种 PFASs 的定性定量离子信息
Table 1 Qualitative and quantitative ions of 8 PFASs

化合物 Compound	定量离子 Quantitative ion (m/z)	定性离子 Qualitative ion (m/z)
PFOAMe	130.9939	68.9953, 118.9924
PFOAEt	130.9928	68.9949, 168.9857, 118.9904
6:2FTAc	99.0444	68.9944, 130.9924, 418.0198
8:2FTAc	99.0445	68.9944, 130.9926, 455.9988
8:2FTMAc	68.9944	95.0106, 130.9923, 467.0259
8:2FTTriEtoSi	163.0792	119.0531, 98.9913, 388.9840, 68.9946
10:2FTAc	68.9943	99.0446, 130.9923, 480.9670
10:2FTTriEtoSi	163.0789	119.0532, 98.9909, 488.9779, 68.9947

2.2 提取溶剂的选择

以 1 g 面霜为基质,添加 8 种 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PFASs,提取溶剂体积 10 mL,涡旋提取时间 15 min,考察乙酸乙酯、甲醇和乙腈 3 种溶剂的提取效果,结果示于图 2。使用乙酸乙酯作为提取溶剂时,8 种化合物的回收率为 86.5%~110%,总体回收

率较好;使用乙腈、甲醇作为提取溶剂时,各化合物的回收率分别在 56.4%~81.2%、36.4%~76.3%之间,回收率较差。本实验所检测的 8 种 PFASs 极性偏弱,强极性溶剂的提取效果较差,因此选用弱极性提取溶剂乙酸乙酯。

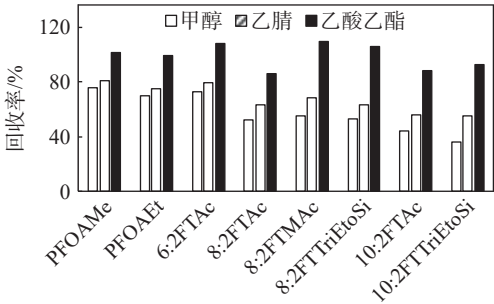


图 2 提取溶剂对 8 种 PFASs 回收率的影响
Fig. 2 Effect of extracted solvents on recoveries of 8 PFASs

2.3 净化剂种类的选择

QuEChERS 方法常用的净化剂有 NH_2 、GCB、C18、PSA、Si、Al-N 等。本实验以 1 g 面霜为基质,添加 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 8 种 PFASs,提取溶剂为乙酸乙酯,涡旋提取时间 15 min,考察这 6 种净化剂在相同剂量(50 mg)下的净化效果,结果示于图 3。

使用 C18 作为净化剂时,各化合物的回收率在 39.7%~109%之间,C18 对 10:2FTAc 和 PFOAMe 具有明显的吸附作用;PSA 能有效除去基质中的有机酸、色素和糖类物质,各化合物的回收率在 35.2%~133%之间;使用 Si 作为净化剂时,各化合物的回收率为 70.9%~126%;GCB 主要吸附一些平面结构的物质,如植物色素,使用 GCB 作为净化剂时,各化合物的回收率为 79.3%~

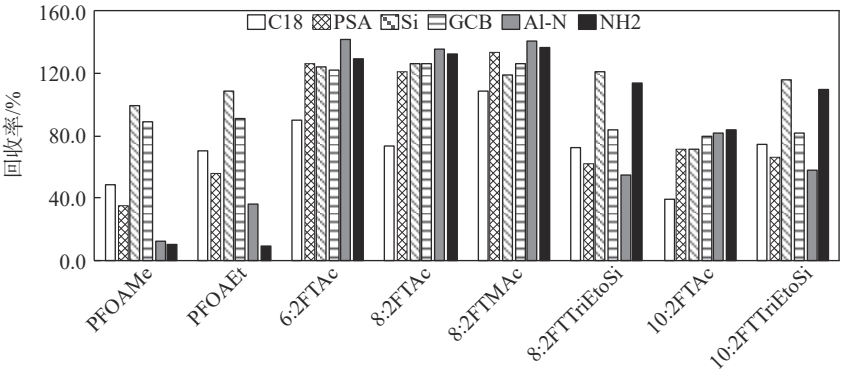


图 3 6 种净化剂处理后 8 种 PFASs 的回收率
Fig. 3 Recoveries of 8 PFASs cleaned by 6 absorbents

126%; 使用 Al-N 和 NH₂ 作为净化剂时, 各化合物的回收率分别在 12.6%~142%、9.60%~136% 之间, 对 8 种化合物具有强烈的吸附作用和基质递增效应。经数据分析对比, 选用 Si 和 GCB 作为净化剂。

2.4 净化剂用量的选择

为进一步研究净化剂的最佳用量, 分别考察了净化剂 GCB 和 Si 在不同用量组合的净化效果, 结果示于图 4。可见, 10:2FTAc 回收率受净化剂用量组合影响最大。以 50 mg Si 和 100 mg GCB 作为净化剂组合时, 各化合物的回收率总体效果较好, 故选用此净化剂组合。

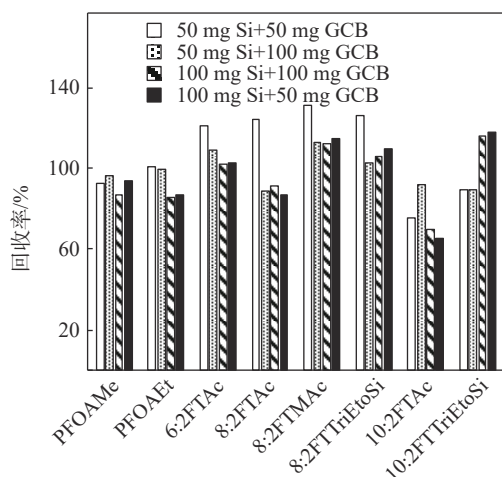


图 4 GCB 和 Si 用量对 8 种 PFASs 回收率的影响

Fig. 4 Effect of dosage of GCB and Si on recovery of 8 PFASs

2.5 提取方式的选择

以 1 g 面霜为基质, 添加 8 种 500 $\mu\text{g/kg}$ PFASs, 考察涡旋提取、超声波提取和水平振荡提取 3 种提取方式, 结果示于图 5。可见, 采用水平振荡提取、超声波提取和涡旋提取时, 各化合物的回收率分别为 83.6%~96.3%、79.6%~93.2% 和 89.5%~102%。3 种提取方式均得到了较好的回收效果, 兼顾各质控化合物的回收率, 本实验选择涡旋提取法。

2.6 基质效应考察

化妆品基质复杂, 干扰仪器分析过程, 影响结果的准确性。本工作选取不含 8 种 PFASs 的空白样品进行基质效应考察实验, 对样品进行前处理后得到空白基质液。分别使用空白基质液和乙酸乙酯稀释标准储备液配制相应的标准工

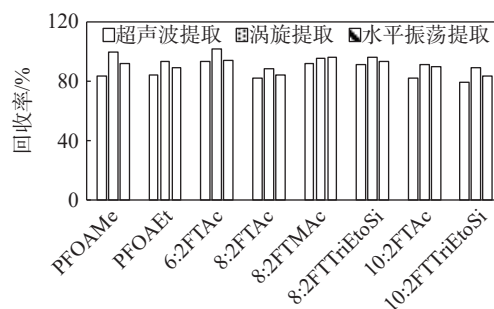


图 5 不同提取方式对 8 种 PFASs 回收率的影响

Fig. 5 Effect of extracted methods on recovery of 8 PFASs

作曲线, 按 1.2 节条件测定, 得到基质曲线和溶剂曲线。将基质曲线斜率 k_1 和溶剂曲线斜率 k_2 代入 $K=(k_1/k_2-1)\times 100\%$ 进行计算, 得出基质效应 K 值。以 K 值作为考察指标, 若 K 在 -10% ~ 10% 之间, 表明基质效应不明显; $K<-10\%$, 呈现较强的抑制效应; $K>10\%$, 呈现较强的增强效应。4 种化妆品基质中, 8 种目标化合物的 K 值列于表 2。除 8:2FTMAc 在粉底样品中呈现较强的抑制效应外, 其他化合物均呈现较强的增强效应。本实验采用空白化妆品基质提取液配制标准曲线, 可达到消除基质效应的目的。

表 2 8 种 PFASs 的基质效应

Table 2 Matrix effects of 8 PFASs

化合物 Compound	K值 K value/%			
	唇膏 Lipstick	面霜 Cream	粉底 Liquid foundation	爽肤水 Toner
PFOAMe	61.1	139.2	49.3	40.3
PFOAEt	57.7	146.9	118.2	29.9
6:2FTAc	179.7	207.4	119.8	111.2
8:2FTAc	18.7	203.7	235.6	232.9
8:2FTMAc	173.4	200.1	-39.0	67.2
8:2FTTriEtoSi	102.3	256.5	59.9	44.1
10:2FTAc	234.8	173.3	200.1	173.4
10:2FTTriEtoSi	188.2	181.9	38.8	60.9

2.7 方法灵敏度、回收率与精密度

按照优化后的前处理条件处理空白化妆品基质, 得到相应基质的空白基质液。使用空白基质液配制基质标准曲线, 并在 1.2 节条件下分析, 8 种 PFASs 的提取离子流色谱图示于图 6。以定量离子峰面积 y 对进样浓度 x 进行线性回

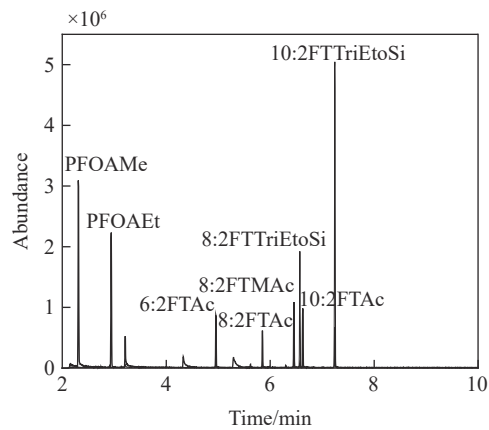


图 6 8 种 PFASs 的提取离子流色谱图
Fig. 6 Extracted ions chromatogram of 8 kinds of PFASs

归, 8 种 PFASs 的基质线性方程和相关系数列于表 3。可见, 8 种化合物的响应值与其浓度呈良好的线性关系, 相关系数均大于 0.99。

方法的回收率与精密度实验采用空白基质加标定量限浓度、2 倍定量限浓度、10 倍定量限浓度 3 个水平, 测定 6 组平行实验, 结果列于表 4。可见, 8 种 PFASs 的回收率介于 81.4%~112%之间, 相对标准偏差为 1.09%~7.63%, 回收率和精密度均满足 GB/T 27404—2008 要求。按 3 倍和 10 倍信噪比计算, PFOAMe、PFOAEt、8:2FTTriEtoSi 和 10:2FTTriEtoSi 的检出限和定量限分别为 20.0 和 50.0 $\mu\text{g/kg}$, 6:2FTAc、8:2FTAc、8:2FTMAc 和 10:2FTAc 的检出限和定量限分别为 200.0 和 500.0 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.8 实际样品测定

采用 1.2 节方法对购自广州市商超和网络电商的 105 份化妆品样品进行测定。从 2 个样品中检出 8:2 FTMAc, 浓度分别为 668、1 004 $\mu\text{g/kg}$, 表明化妆品样品具有 PFASs 污染的风险, 应当引起监管部门及消费者的重视。

表 3 8 种化合物的空白基质线性方程、相关系数和保留时间

Table 3 Matrix regression equation, correlation coefficient and retention time of 8 compounds				
基质 Matrix	化合物 Compound	基质线性方程 Matrix regression equation	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	保留时间 Retention time/min
唇膏	PFOAMe	$y=3003.28x+23619.2$	0.9989	2.449
面霜		$y=3236.11x+15231.5$	0.9991	
粉底		$y=2896.68x+24331.2$	0.9993	
爽肤水		$y=3541.20x+10211.1$	0.9988	
唇膏	PFOAEt	$y=2257.34x-25558.2$	0.9991	2.946
面霜		$y=2436.87x-23224.6$	0.9979	
粉底		$y=2098.43x-26546.8$	0.9983	
爽肤水		$y=2654.33x-12435.3$	0.9996	
唇膏	6:2FTAc	$y=1941.81x-22123.6$	0.9976	4.977
面霜		$y=1979.36x-24553.2$	0.9994	
粉底		$y=1775.65x-26554.2$	0.9992	
爽肤水		$y=2344.21x-18667.1$	0.9985	
唇膏	8:2FTAc	$y=782.925x-22733.5$	0.9996	5.862
面霜		$y=811.654x-21886.3$	0.9979	
粉底		$y=708.337x-24533.1$	0.9995	
爽肤水		$y=856.118x-16557.3$	0.9997	
唇膏	8:2FTMAc	$y=2074.82x-45083.6$	0.9988	6.462
面霜		$y=2236.65x-34551.3$	0.9993	
粉底		$y=1879.33x-48776.0$	0.9994	
爽肤水		$y=2365.87x-28976.1$	0.9999	

续表

基质 Matrix	化合物 Compound	基质线性方程 Matrix regression equation	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	保留时间 Retention time/min
唇膏	8:2FTTriEtoSi	$y=1306.12x-37580.3$	0.9993	6.582
面霜		$y=1433.65x-35441.3$	0.9980	
粉底		$y=1189.58x-38976.2$	0.9990	
爽肤水		$y=1766.81x-19897.2$	0.9991	
唇膏	10:2FTAc	$y=902.772x-33267.3$	0.9979	6.633
面霜		$y=1008.79x-26754.8$	0.9996	
粉底		$y=872.431x-16553.2$	0.9994	
爽肤水		$y=1442.18x-26879.0$	0.9983	
唇膏	10:2FTTriEtoSi	$y=4715.12x-14235.1$	0.9999	7.251
面霜		$y=5117.98x-8993.21$	0.9995	
粉底		$y=4115.22x-18776.2$	0.9991	
爽肤水		$y=5989.48x-8886.12$	0.9986	

表4 8种化合物的加标回收率及精密度

Table 4 Recoveries and precisions of 8 compounds

基质 Matrix	化合物 Compound	加标量 Spiked/($\mu\text{g/kg}$)	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%	检出限 LOD/($\mu\text{g/kg}$)	定量限 LOQ/($\mu\text{g/kg}$)
唇膏	PFOAMe	50.0, 100, 500	102, 106, 104	5.10, 3.34, 2.07	20.0	50.0
	PFOAEt	50.0, 100, 500	105, 104, 103	7.63, 4.53, 3.29	20.0	50.0
	6:2FTAc	500, 1000, 5000	105, 106, 106	2.13, 2.64, 2.87	200.0	500.0
	8:2FTAc	500, 1000, 5000	85.9, 84.6, 83.9	2.80, 3.51, 1.78	200.0	500.0
	8:2FTMAc	500, 1000, 5000	104, 103, 106	3.37, 1.88, 2.34	200.0	500.0
	8:2FTTriEtoSi	50.0, 100, 500	103, 101, 103	3.80, 4.48, 2.12	20.0	50.0
	10:2FTAc	500, 1000, 5000	106, 103, 105	2.80, 2.46, 2.53	200.0	500.0
	10:2FTTriEtoSi	50.0, 100, 500	101, 103, 101	6.35, 5.31, 2.48	20.0	50.0
面霜	PFOAMe	50.0, 100, 500	93.8, 95.4, 92.9	4.54, 4.07, 4.92	20.0	50.0
	PFOAEt	50.0, 100, 500	94.9, 90.4, 95.8	5.06, 5.70, 3.07	20.0	50.0
	6:2FTAc	500, 1000, 5000	92.2, 93.5, 93.0	3.26, 5.46, 2.42	200.0	500.0
	8:2FTAc	500, 1000, 5000	93.3, 89.9, 91.3	4.74, 3.54, 3.35	200.0	500.0
	8:2FTMAc	500, 1000, 5000	83.8, 81.4, 81.6	1.95, 1.69, 3.97	200.0	500.0
	8:2FTTriEtoSi	50.0, 100, 500	90.2, 89.4, 90.7	2.48, 4.51, 2.12	20.0	50.0
	10:2FTAc	500, 1000, 5000	92.0, 89.4, 90.7	3.65, 2.57, 2.62	200.0	500.0
	10:2FTTriEtoSi	50.0, 100, 500	92.0, 90.0, 88.6	3.68, 3.66, 2.68	20.0	50.0
爽肤水	PFOAMe	50.0, 100, 500	90.2, 90.1, 92.5	5.02, 4.17, 3.08	20.0	50.0
	PFOAEt	50.0, 100, 500	98.2, 99.3, 102	7.53, 6.00, 2.83	20.0	50.0
	6:2FTAc	500, 1000, 5000	90.3, 89.0, 92.1	4.25, 4.04, 3.87	200.0	500.0
	8:2FTAc	500, 1000, 5000	104, 106, 104	3.27, 4.18, 2.09	200.0	500.0
	8:2FTMAc	500, 1000, 5000	103, 101, 100	3.35, 4.97, 1.50	200.0	500.0
	8:2FTTriEtoSi	50.0, 100, 500	103, 101, 102	4.95, 4.13, 2.25	20.0	50.0
	10:2FTAc	500, 1000, 5000	90.7, 91.6, 90.0	3.01, 3.45, 1.69	200.0	500.0
	10:2FTTriEtoSi	50.0, 100, 500	90.3, 91.7, 91.5	3.60, 4.01, 3.71	20.0	50.0

续表

基质 Matrix	化合物 Compound	加标量 Spiked/($\mu\text{g/kg}$)	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%	检出限 LOD/($\mu\text{g/kg}$)	定量限 LOQ/($\mu\text{g/kg}$)
粉底	PFOAMe	50.0, 100, 500	94.3, 97.3, 95.2	4.46, 3.85, 2.42	20.0	50.0
	PFOAEt	50.0, 100, 500	95.9, 96.2, 97.1	4.05, 4.66, 4.31	20.0	50.0
	6:2FTAc	500, 1000, 5000	110, 112, 110	1.40, 4.66, 1.56	200.0	500.0
	8:2FTAc	500, 1000, 5000	105, 103, 105	2.43, 2.79, 2.60	200.0	500.0
	8:2FTMAc	500, 1000, 5000	85.8, 87.4, 87.0	1.80, 4.05, 2.45	200.0	500.0
	8:2FTTriEtoSi	50, 100, 500	102, 101, 101	3.61, 5.05, 1.91	20.0	50.0
	10:2FTAc	500, 1000, 5000	88.0, 88.2, 86.9	4.21, 2.49, 1.09	200.0	500.0
	10:2FTTriEtoSi	50, 100, 500	87.6, 97.2, 95.5	2.14, 3.77, 2.75	20.0	50.0

3 结论

本研究通过优化 QuEChERS 方法, 结合气相色谱-四极杆/飞行时间质谱法快速检测化妆品中 8 种 PFASs。该方法操作简单, 可以显著降低复杂基质干扰, 提高净化效率, 具有较高的灵敏度、准确度和精密度, 可快速筛查市售化妆品中 PFASs, 为化妆品中 PFASs 检测提供了思路, 助力我国化妆品行业的健康发展。

参考文献:

- [1] 郭海荣, 刘庆玉, 杨婧, 贺莉. 全氟和多氟烷基物质对生物环境作用的研究进展[J]. 环境工程, 2023, 41(8): 259-269.
GUO Hairong, LIU Qingyu, YANG Jing, HE Li. Research progress on effects of per- and poly-fluoroalkyl substances on biological environment[J]. Environmental Engineering, 2023, 41(8): 259-269(in Chinese).
- [2] 肖永华, 梁高道, 革丽亚, 黄常刚, 王胜, 麦琦. 固相萃取-超高效液相色谱/串联质谱法测定人体血清中 7 种全氟化合物[J]. 分析科学学报, 2015, 31(5): 646-650.
XIAO Yonghua, LIANG Gaodao, GE Liya, HUANG Changgang, WANG Sheng, MAI Qi. Determination of seven perfluorinated compounds in human serum by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with solid phase extraction[J]. Journal of Analytical Science, 2015, 31(5): 646-650(in Chinese).
- [3] 方国康, 徐建明, 李若慧, 蒋丹, 黄迎春. 全氟化合物污染现状及其与肝型脂肪酸结合蛋白相互作用研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(7): 329-335.
FANG Guokang, XU Jianming, LI Ruohui, JIANG Dan, HUANG Yingchun. Current pollution situation of perfluorinated compounds in waters and foodstuffs and recent progress in understanding their interactions with liver fatty acid binding protein[J]. Food Science, 2020, 41(7): 329-335(in Chinese).
- [4] 马雪倩, 叶英辉. 全氟类化合物在人体与动物体内的生殖毒性[J]. 国际生殖健康/计划生育杂志, 2019, 38(4): 309-312.
MA Xueqian, YE Yinghui. Reproductive toxicity of polyfluorinated chemicals: a mini review[J]. Journal of International Reproductive Health/Family Planning, 2019, 38(4): 309-312(in Chinese).
- [5] 谢蕾, 章涛, 孙红文. 全氟烷基化合物在人体肝脏中的富集特征及其与肝损伤的关系[J]. 环境化学, 2020, 39(6): 1 479-1 487.
XIE Lei, ZHANG Tao, SUN Hongwen. Enrichment characteristics of perfluoroalkyl substances (PFASs) in human liver and its association with hepatocyte apoptosis[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(6): 1 479-1 487(in Chinese).
- [6] 朱永乐, 汤家喜, 李梦雪, 王鹤飞, 杨欢. 全氟化合物污染现状及与有机污染物联合毒性研究进展[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(2): 86-99.
ZHU Yongle, TANG Jiaxi, LI Mengxue, WANG Hefei, YANG Huan. Contamination status of perfluorinated compounds and its combined effects with organic pollutants[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(2): 86-99(in Chinese).
- [7] LINDSTROM A B, STRYNAR M J, LIBELO E L. Polyfluorinated compounds: past, present, and future[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(19): 7 954-7 961.
- [8] 张善宇, 姚谦, 施蓉, 田英. 全氟与多氟烷基物质的生殖毒性研究进展[J]. 环境与职业医学, 2021, 38(10): 1 161-1 168.
ZHANG Shanyu, YAO Qian, SHI Rong, TIAN Ying. Research progress on reproductive toxicity of per-and polyfluoroalkyl substances[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2021, 38(10): 1 161-

- 1 168(in Chinese).
- [9] SCHULTES L, VESTERGREN R, VOLKOVA K, WESTBERG E, JACOBSON T, BENSKIN J P. Per- and polyfluoroalkyl substances and fluorine mass balance in cosmetic products from the Swedish market: implications for environmental emissions and human exposure[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2018, 20(12): 1 680-1 690.
- [10] HARRIS K J, MUNOZ G, WOO V, SAUVÉ S, RAND A A. Targeted and suspect screening of per- and polyfluoroalkyl substances in cosmetics and personal care products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(20): 14 594-14 604.
- [11] WHITEHEAD H D, VENIER M, WU Y, EASTMAN E, URBANIK S, DIAMOND M L, SHALIN A, SCHWARTZ-NARBONNE H, BRUTON T A, BLUM A, WANG Z, GREEN M, TIGHE M, WILKINSON J T, MCGUINNESS S, PEASLEE G F. Fluorinated compounds in North American cosmetics[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2021, 8(7): 538-544.
- [12] FUJII Y, HARADA K H, KOIZUMI A. Occurrence of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) in personal care products and compounding agents[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(3): 538-544.
- [13] 梁梓洋, 张秋炎, 周熙, 康怀腾, 梁韵蕊, 轩申鑫, 吴惠勤, 黄芳, 陈桂琴, 李杨杰, 罗辉泰. 超高效液相色谱-串联质谱法测定化妆品中全氟及多氟化合物[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(11): 1 413-1 423.
- LIANG Ziyang, ZHANG Qiuyan, ZHOU Xi, KANG Huaiteng, LIANG Yunrui, XUAN Shenxin, WU Huiqin, HUANG Fang, CHEN Guiqin, LI Yangjie, LUO Huitai. Determination of perfluorinated and polyfluoroalkyl substances in cosmetics by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2023, 42(11): 1 413-1 423(in Chinese).
- [14] 林彩云, 谢美华, 尹飞飞, 曾良英, 张军, 杨华. 传统与新型全氟化合物对育龄期女性生殖激素的影响[J]. *海南医学院学报*, 2023, 29(13): 997-1 002.
- LIN Caiyun, XIE Meihua, YIN Feifei, ZENG Liangying, ZHANG Jun, YANG Hua. Association of novel and legacy PFAS with reproductive hormones in women of child-bearing age[J]. *Journal of Hainan Medical University*, 2023, 29(13): 997-1 002(in Chinese).
- [15] 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): 1 321-1 326.
- PAN Yuanyuan, SHI Yali, CAI Yaqi. Determination of perfluorinated compounds in human blood samples by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36(10): 1 321-1 326(in Chinese).
- [16] SN/T 2393—2009. 进出口洗涤用品和化妆品中全氟辛烷磺酸的测定 液相色谱-质谱/质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [17] SN/T 3694.1—2014. 进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第一部分: 化妆品 液相色谱-串联质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [18] 夏静芬, 袁凯, 杨国靖, 唐力, 芦晨, 王冬波, 李小明, 曾光明. 柱前衍生-气相色谱-电子捕获法同时检测水体中的9种全氟羧酸[J]. *分析化学*, 2017, 45(2): 268-274.
- XIA Jingfen, YUAN Kai, YANG Guojing, TANG Li, LU Chen, WANG Dongbo, LI Xiaoming, ZENG Guangming. Simultaneous determination of nine perfluorinated carboxylic acids in water by gas chromatography with electron capture detector[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(2): 268-274(in Chinese).
- [19] TITALEY I A, CRUZ F B D, BARLAZ M A, FIELD J A. Neutral per-and polyfluoroalkyl substances in *in situ* landfill gas by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2023, 10(3): 214-221.
- [20] WOLF S T, REAGEN W K. Method and validation for the analysis of perfluorinated compounds in water by pre-sampling isotope dilution-direct injection-LC/MS/MS[J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(10): 2 444-2 454.
- [21] 汪宁, 刘冬豪, 容俊楠, 周庆琼, 漆亚乔, 戚平. 基质辅助激光解析电离飞行时间质谱方法测定全氟烷基磺酸类化合物[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(22): 292-298.
- WANG Ning, LIU Donghao, RONG Junnan, ZHOU Qingqiong, QI Yaqiao, QI Ping. Determination of perfluoroalkyl sulfonic acid compounds by matrix-assisted laser desorption ionization time of flight mass spectrometry[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(22): 292-298(in Chinese).
- [22] CONARD W M, WHITEHEAD H D, HARRIS K J, LAMBERTI G A, PEASLEE G F, RAND A A. Maternal offloading of per-and polyfluoroalkyl substances to eggs by Lake Michigan salmonids[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022, 9(11): 937-942.
- [23] SCHWARTZ-NARBONNE H, XIA C, SHALIN A, WHITEHEAD H D, YANG D, PEASLEE G F, WANG Z, WU Y, PENG H, BLUM A, VENIER M, DIAMOND M L. Per- and polyfluoroalkyl substances in Canadian fast food packaging[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2023, 10(4): 343-349.

(收稿日期: 2024-03-18; 修回日期: 2024-04-17)