

# 口服液中全氟烷基类化合物的快速测定

肖 锋<sup>1,2</sup>, 卞学海<sup>1,2</sup>, 沈金灿<sup>1,2</sup>, 岳振峰<sup>1,2</sup>, 陈沛金<sup>1,2</sup>, 肖陈贵<sup>1,2</sup>

(1. 深圳出入境检验检疫局食品检验检疫技术中心, 广东 深圳 518045;

2. 深圳市检验检疫科学研究院, 广东 深圳 518010)

**摘要:**建立了高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)检测口服液中16种全氟烷基类化合物(PFASs)。样品采用2%盐酸酸化甲醇溶液提取,用NaOH溶液将提取液的pH值调至中性后,加入PSA和GCB粉末吸附剂分散固相萃取富集净化,用50 mmol/L三乙胺-甲醇溶液洗脱,HPLC-MS/MS负离子多反应监测模式测定,同位素内标法定量。结果表明:在0.2~20  $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内,16种全氟烷基类化合物具有良好的线性关系,线性相关系数( $r$ )大于0.996,方法的检出限均小于0.15  $\mu\text{g/L}$ ,定量限均小于0.43  $\mu\text{g/L}$ ;在0.5、1.0、2.0和5.0  $\mu\text{g/L}$ 添加水平下,化合物的平均回收率在80.8%~119%之间,相对标准偏差均小于10.5%。应用该方法对市场随机采购的24种口服液样品进行检测,检出了14种PFASs化合物,其中以PFBA、PFOA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFDA最为普遍,最高浓度达5.05  $\mu\text{g/kg}$ 。该方法快速、简便、灵敏度高、重现性好,适用于口服液中PFASs的检测。

**关键词:**高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS);全氟烷基类化合物(PFASs);口服液;基质分散固相萃取

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2016)06-0562-09

doi:10.7538/zpxb.youxian.2016.0039

## Rapid Determination of Perfluoroalkylated Substances in Oral Liquid

XIAO Feng<sup>1,2</sup>, BIAN Xue-hai<sup>1,2</sup>, SHEN Jin-can<sup>1,2</sup>, YUE Zhen-feng<sup>1,2</sup>,  
CHEN Pei-jin<sup>1,2</sup>, XIAO Chen-gui<sup>1,2</sup>

(1. Food Inspection & Quarantine Center, Shenzhen Entry-Exit Inspection and  
Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China;

2. Shenzhen Academy of Inspection and Quarantine, Shenzhen 518010, China)

**Abstract:** A method of high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was developed for the simultaneous determination of 16 perfluoroalkylated substances (PFASs) in oral liquid products. The residual of perfluoroalkylated substances in samples were extracted using methanol acidified with 2% hydrochloric acid solution as the extraction solvent, then enriched by *N*-propylethylenediamine (PSA) and PestiCarb (GCB) absorbent after adjusting extract's pH to neutral. Next,

收稿日期:2016-01-07;修回日期:2016-03-08

基金项目:国家自然科学基金(31201444);科技部科技基础专项(2013FY113100)资助

作者简介:肖 锋(1981—),男(汉族),江西萍乡人,工程师,从事食品安全检测研究。E-mail: mxiaofeng2003@163.com

通信作者:沈金灿(1978—),男(汉族),福建泉州人,研究员,从事食品安全检测研究。E-mail: sjc@szciq.gov.cn

网络出版时间:2016-09-01;网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20160901.1508.004.html>

the compounds were eluted with 50 mmol/L triethylamine-methanol solution. At last, the exact was analyzed by HPLC-MS/MS in negative mode with multiple reaction monitoring (MRM). All the analyte were calibrated by the internal method. Good linearities were established for the 16 perfluoroalkylated substances in the range from 0.2 g/L to 20 g/L. For all of 16 perfluoroalkylated substances, the limit of detection is less than 0.15 g/L, while the limit of quantitation is less than 0.43 g/L. The average recoveries of 16 perfluoroalkylated substances are between 80.8% and 119% in the spiking levels of 0.5, 1.0, 2.0 and 5.0 g/L. The relative standard deviation (RSD) of 16 perfluoroalkylated substances is less than 10.5%. The method is simple, rapid and sensitive, which suits for determination of 16 perfluoroalkylated substances in oral liquid samples.

**Key words:** perfluoroalkylated substances (PFASs); oral liquid; matrix dispersive solid phase extraction; HPLC-MS/MS

全氟烷基化合物(perfluoroalkylated substances, PFASs)以其优良的疏水疏油性质被广泛应用于工业、商业及消费品中<sup>[1]</sup>。此类化合物具有较高的化学、生物学及热稳定性,作为一类新型持久性有机污染物,因其具有高富集特性和“致畸、致癌、致突变”毒性,引起了国际社会的高度关注<sup>[2-4]</sup>。目前已在人体、动物体、大气、水生环境、土壤及食品等多类样品中发现 PFASs 的存在<sup>[5-7]</sup>。

近年来,随着人们生活水平的提高和消费观念的升级,保健食品受到越来越多消费者的青睐,现已成为人们日常生活中一类重要的消费品。由于 PFASs 具有较高的稳定性,在生产加工过程中能够通过原料、生产环境、接触材料、水等众多途径残留在保健品中,因此建立保健品中 PFASs 残留水平的分析方法具有重要意义。

目前,PFASs 分析主要采用碱液消解<sup>[8]</sup>、液液萃取<sup>[9-10]</sup>、固相萃取<sup>[11-15]</sup>等样品前处理方法进行提取和净化,并结合液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)技术和同位素稀释内标法进行检测<sup>[8-15]</sup>。其研究对象主要包括各种生物、环境及食品基质样品,如人体血液、动物组织、奶、酒、水及土壤等。这些方法的前处理过程复杂、耗时长、重复性差,检测到的 PFASs 不超过 14 种,难以满足对多种 PFASs 高效萃取净化及快速检测的要求。分散固相萃取法是近年来迅速发展的基于固相萃取的样品前处理技术,可以直接处理固体、半固体和粘性样品,避免了液液分配中出现的乳化现象,节省了时间和溶剂用

量,减少了污染,且易于实现自动化。由于基质分散固相萃取技术具有操作简便、分析速度快、样品及试剂消耗量少等优点,已广泛应用于蔬菜、牛奶、油脂等食品及环境领域中农药残留、禁限用物质的提取<sup>[16-18]</sup>。

本研究以口服液为研究对象,利用基质分散固相萃取技术,以酸化甲醇为提取液,乙二胺-*N*-丙基(PSA)和石墨化碳黑(GCB)粉末作为吸附剂,对口服液样品中 PFASs 进行富集净化,采用 LC-MS/MS 技术及同位素稀释内标定量法测定其含量,旨在为口服液样品中 PFASs 的分析测定提供方法参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

Technologies 1290 系列色谱工作站;Poroshell 120 EC-C18 型分析柱;美国 Agilent 公司产品;Qtrap5500 LC-MS/MS 检测系统;美国 AB Sciex 公司产品;乙二胺-*N*-丙基(PSA, 40~60 μm)和石墨化碳黑(GCB, 120~400 目);天津博纳艾杰尔公司产品。

### 1.2 主要材料与试剂

甲醇、醋酸铵为色谱纯;盐酸、氢氧化钠、三乙胺为优级纯;全氟丁酸(PFBA)、全氟丁基磺酸盐(PFBS)、PFBA 全氟己烷磺酸盐(PFHxS)、全氟庚烷磺酸盐(PFHpS)、全氟辛烷磺酸盐(PFOS)、全氟癸烷磺酸盐(PFDS)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一烷酸

(PFUdA)、全氟十二烷酸(PFDoA)、全氟十三烷酸(PFTrDA)等标准品,全氟十四烷酸(PFTeDA)混合标准溶液(2 000  $\mu\text{g/L}$ ), $^{13}\text{C}_4$ -PFBA, $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA, $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS, $^{13}\text{C}_4$ -PFOA, $^{13}\text{C}_4$ -PFOS, $^{13}\text{C}_5$ -PFNA, $^{13}\text{C}_2$ -PFDA, $^{13}\text{C}_2$ -PFUdA 和 $^{13}\text{C}_2$ -PFDoA 混合内标溶液(2 000  $\mu\text{g/L}$ );均为加拿大 Wellington Laboratories 公司产品。

### 1.3 标准溶液的配制

全氟磺酸、全氟烷酸标准储备液的配制:取 100  $\mu\text{L}$  全氟磺酸、全氟磺酸混合标准溶液(2 000  $\mu\text{g/L}$ )于 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,摇匀,于 4  $^{\circ}\text{C}$  冰箱保存。

混合内标储备液的配制:取 100  $\mu\text{L}$  内标混合液(2 000  $\mu\text{g/L}$ )于 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,摇匀,于 4  $^{\circ}\text{C}$  冰箱保存。

工作曲线标准溶液的配制:采用空白口服

液样品提取液作为基质溶液,配制浓度为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 和 20.0  $\mu\text{g/L}$ (含 1.0  $\mu\text{g/L}$  内标)的系列标准溶液。

### 1.4 实验条件

**1.4.1 色谱条件** 色谱柱:Poroshell 120 EC-C18 柱(100 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 2.7  $\mu\text{m}$ );柱温 35  $^{\circ}\text{C}$ ;进样量 10  $\mu\text{L}$ ;流速 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ ;流动相:5 mmol/L  $\text{NH}_4\text{Ac}$  甲醇溶液(A)和 5 mmol/L  $\text{NH}_4\text{Ac}$  水溶液(B);梯度洗脱程序:0~3 min、90%~30%A,3~13 min、30%~0%A,13~14 min、0%~90%A,14~20 min、90%A。

**1.4.2 质谱条件** ESI 负离子电离源,多反应监测(MRM)模式,母离子(Q1)/子离子(Q3)对均设为单位分辨,各离子对的驻留时间(dwel time)均为 0.1 s,选择离子监测条件列于表 1。

表 1 质谱检测条件

Table 1 Experimental conditions of electrospray tandem mass spectrometry

| 化合物                      | 母离子 Q1<br>( $m/z$ ) | 子离子 Q3<br>( $m/z$ ) | 保留时间/<br>min | 解簇电压/V | 碰撞能量/V | 内标物                      |
|--------------------------|---------------------|---------------------|--------------|--------|--------|--------------------------|
| PFBA                     | 213                 | 169                 | 4.0          | -40    | -14    | $^{13}\text{C}_4$ -PFBA  |
| PFPeA                    | 263                 | 219                 | 4.6          | -50    | -14    | $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA |
| PFBS                     | 299                 | 80                  | 4.7          | -70    | -55    | $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA |
| PFHxA                    | 313                 | 269                 | 5.1          | -55    | -15    | $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA |
| PFHpA                    | 363                 | 319                 | 5.6          | -60    | -16    | $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS |
| PFHxS                    | 399                 | 80                  | 5.7          | -90    | -75    | $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS |
| PFOA                     | 413                 | 369                 | 6.2          | -70    | -20    | $^{13}\text{C}_4$ -PFOA  |
| PFHpS                    | 449                 | 99                  | 6.3          | -60    | -52    | $^{13}\text{C}_4$ -PFOA  |
| PFNA                     | 463                 | 419                 | 7.1          | -70    | -20    | $^{13}\text{C}_5$ -PFNA  |
| PFOS                     | 499                 | 80                  | 7.0          | -90    | -90    | $^{13}\text{C}_4$ -PFOS  |
| PFDA                     | 513                 | 469                 | 7.9          | -70    | -20    | $^{13}\text{C}_2$ -PFDA  |
| PFUdA                    | 563                 | 519                 | 8.7          | -60    | -15    | $^{13}\text{C}_2$ -PFUdA |
| PFDS                     | 599                 | 80                  | 8.6          | -90    | -70    | $^{13}\text{C}_2$ -PFDoA |
| PFDoA                    | 613                 | 569                 | 9.5          | -60    | -23    | $^{13}\text{C}_2$ -PFDoA |
| PFTrDA                   | 663                 | 619                 | 10.1         | -60    | -25    | $^{13}\text{C}_2$ -PFDoA |
| PFTeDA                   | 713                 | 769                 | 10.8         | -60    | -27    | $^{13}\text{C}_2$ -PFDoA |
| $^{13}\text{C}_4$ -PFBA  | 217                 | 172                 | 4.0          | -40    | -14    | —                        |
| $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA | 315                 | 270                 | 5.1          | -55    | -15    | —                        |
| $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS | 403                 | 103                 | 5.6          | -90    | -52    | —                        |
| $^{13}\text{C}_4$ -PFOA  | 417                 | 372                 | 6.3          | -70    | -20    | —                        |
| $^{13}\text{C}_5$ -PFNA  | 468                 | 423                 | 7.0          | -70    | -22    | —                        |
| $^{13}\text{C}_4$ -PFOS  | 503                 | 80                  | 7.1          | -90    | -90    | —                        |
| $^{13}\text{C}_2$ -PFDA  | 515                 | 470                 | 7.9          | -75    | -22    | —                        |
| $^{13}\text{C}_2$ -PFUdA | 565                 | 520                 | 8.7          | -60    | -15    | —                        |
| $^{13}\text{C}_2$ -PFDoA | 615                 | 570                 | 9.5          | -60    | -52    | —                        |

## 1.5 样品处理

准确移取 1.0 mL 样品,加入 1.0 mL 2% 盐酸-甲醇提取溶剂,振摇 5 min 后,以 12 000 r/min 离心 5 min,上清液用 1.0 mol/L 氢氧化钠溶液调至 pH 7.0 左右。称取 200 mg PSA 和 20 mg GCB 粉末吸附剂,加入 1.0 mL 样品提取液,振摇 5 min 后,以 12 000 r/min 离心 5 min,弃去上清液;残渣部分用 1.0 mL 50 mmol/L 三乙胺-甲醇溶液洗脱,振摇混匀 1 min 后,以 12 000 r/min 离心 5 min,取上清液,经 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜过滤,待上机测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取溶剂及体积的选择

本实验所分析的全氟化合物中含有酸性基团,采用酸化的有机溶剂有利于目标化合物的提取<sup>[10]</sup>。本研究以空白口服液为样品,向其中添加 1.0  $\mu\text{g/L}$  的 PFASs 混合标准溶液,分别考察了 2% 盐酸-甲醇溶液、2% 盐酸-乙醇溶液和 2% 盐酸-乙腈溶液 3 种溶剂对 PFASs 提取回收率的影响,结果示于图 1。可见,2% 盐酸-甲醇溶液对所有 PFASs 的提取效果均为最优,2% 盐酸-乙醇溶液次之,2% 盐酸-乙腈溶液的提取效果最差。因此,选择 2% 盐酸-甲醇溶液作为提取溶剂。

实验还考察了提取溶剂中不同盐酸浓度(体积百分比 0%、2%、5%、10%)对 PFASs 提

取回收率的影响,结果示于图 2。可见:与不加盐酸相比,加入 2% 盐酸后,各化合物的回收率有 6.8%~50.5% 的提升;当盐酸浓度超过 2% 时,随着浓度的增加,目标化合物的回收率不断下降。因此,选择提取溶剂中添加 2% 盐酸。

### 2.2 提取液 pH 值对吸附的影响

为了比较提取液 pH 值对吸附的影响,实验采用 1.0 mol/L NaOH 将提取溶液的 pH 值分别调至 3.0、7.0、9.0,考察不同 pH 值下目标化合物的回收率,结果示于图 3。可见,样品提取液在 pH 7.0 下有利于各种 PFASs 在吸附剂上的吸附;特别是对于短中碳链的化合物(8 个碳以内),其回收率提升效果尤为明显,例如,PFBA、PFPeA、PFH<sub>x</sub>A、PFOA、PFHpA、PFBS、PFH<sub>x</sub>S、PFOS 和 PFHpS 的回收率增幅在 54%~124% 之间;而对于长碳链化合物,增幅在 14%~46% 之间。将提取液 pH 值调至 9.0,各目标化合物的回收率相对于 pH 7.0 有所下降,下降幅度在 4%~42% 之间。该结果表明,中性条件有利于各种 PFASs 的吸附。因此,样品提取后将提取液 pH 值调至 7.0 再加入吸附剂进行富集。

### 2.3 PSA 和 GCB 用量的选择

目前常用的基质分散固相萃取吸附剂有 PSA、C18 和 GCB,其中 PSA 能够有效地吸附样品提取液中的 PFASs 化合物<sup>[19]</sup>。本实验采

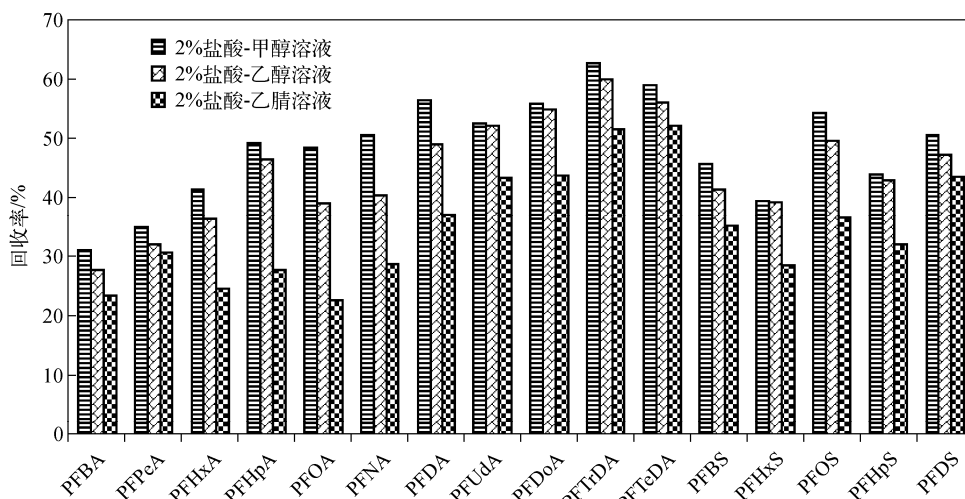


图 1 不同提取溶剂对 PFASs 回收率的影响

Fig. 1 Effect of different solvent on the recoveries of PFASs

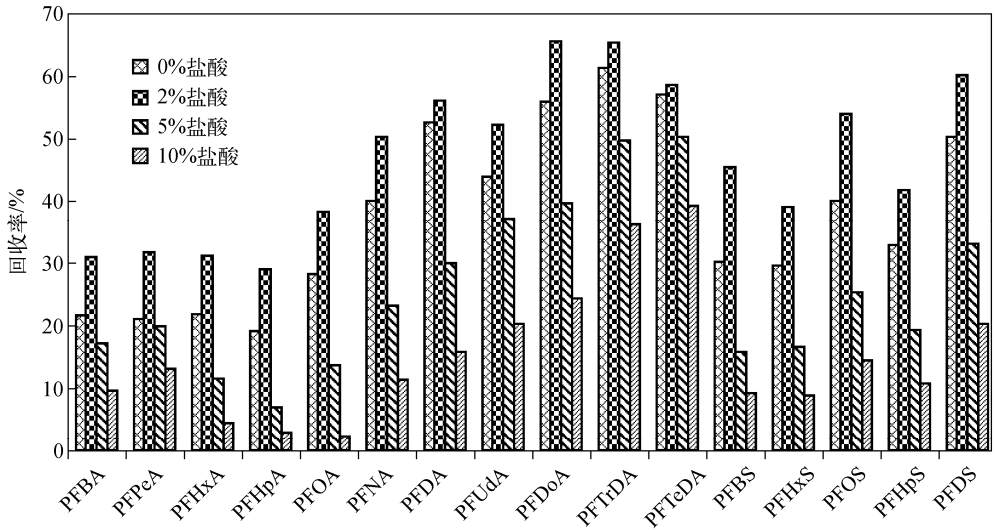


图2 盐酸浓度对 PFASs 回收率的影响

Fig. 2 Effect of HCl concentration on the recoveries of PFASs

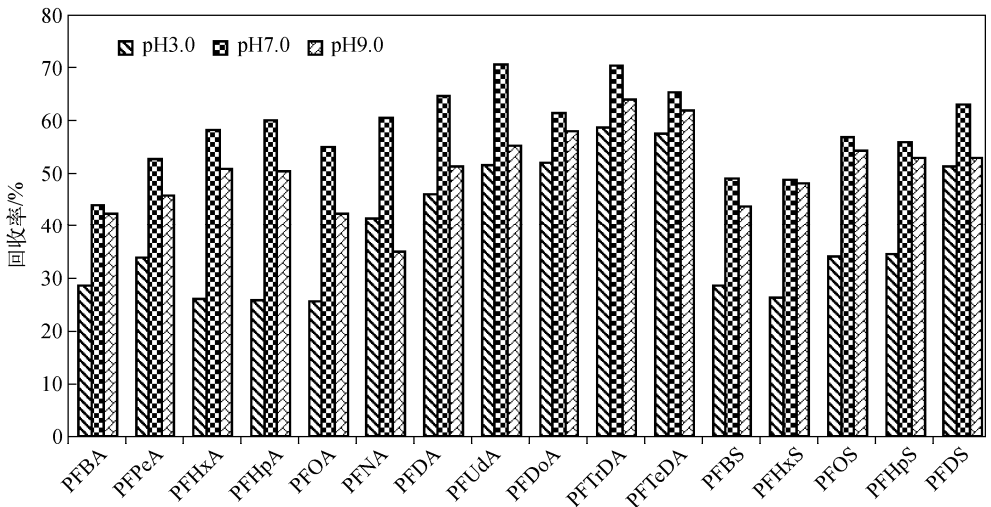


图3 提取液 pH 值对各种 PFASs 吸附的影响

Fig. 3 Effect of extract's pH on adsorption of each PFASs

用 PSA 作为主要的吸附剂,考察了不同用量 PSA 吸附剂 (10、20、50、100、200、300 mg) 对 PFASs 富集能力的影响。结果表明:PSA 用量在 10~200 mg 范围内,目标化合物的回收率不断上升,并且在 200 mg 时达到最大值;超过 200 mg 后,各化合物的回收率增加不明显。这是由于 PSA 上的胺基与 PFASs 上的酸性基团存在较强的电荷吸附作用,PSA 用量的增加使其对样品中 PFASs 的吸附能力不断增强,有利于溶液中各种 PFASs 的吸附,当 PSA 用量为 200 mg 时,吸附已达平衡。因此,本实验选择

PSA 用量为 200 mg。

如果只采用 200 mg PSA 作为吸附剂,大部分 PFASs 的回收率在 60%~70% 之间,仅 PFDA、PFUdA、PFDoA、PFTtDA、PFDS 的回收率大于 70%,因此考虑加入适量的 GCB 以提高 PFASs 的回收率。实验考察了不同 GCB 质量 (0、5、10、20、50 mg) 对目标化合物回收率的影响,结果表明,添加 20 mg GCB 时,除 PFTtDA 和 PFTeDA 回收率分别下降 6.6% 和 9.8% 外,其余化合物的回收率均有不同程度的提高,增加幅度在 9%~94% 之间。分析

PFTTrDA 和 PFTeDA 回收率略有下降的原因,可能是由吸附剂过饱和所致。当 GCB 用量达到 50 mg 时,16 种 PFASs 回收率均低于 GCB 用量为 20 mg 时的回收率。因此,本实验选择 GCB 用量为 20 mg。

#### 2.4 洗脱剂及其浓度的选择

依据参考文献[19],考察含不同胺的甲醇溶液作为洗脱剂。发现不同洗脱剂对 PFASs 回收率的影响较大,其中以 50 mmol/L 三乙胺-甲醇溶液的洗脱效果最好,故本实验选择此溶液作为洗脱剂。

#### 2.5 方法的线性范围、检出限和定量限

在确定的分离测定条件下,用空白口服液基质溶液配制 0、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20  $\mu\text{g/L}$  的系列标准溶液,其中内标物浓度为 1.0  $\mu\text{g/L}$ ,进样量 10  $\mu\text{L}$ ,以分析物与内标离子对的峰面积比进行定量,所得结果列于表 2。可见,各化合物在 0.2~20  $\mu\text{g/L}$  线性范围内具有良好的线性关系,线性相关系数( $r$ )均大于

0.996,并具有较低的检出限和定量限。

#### 2.6 方法的回收率和精密度

采用向空白样品中添加标准溶液的方法进行添加回收实验,添加水平分别为 0.5、1.0、2.0 和 5.0  $\mu\text{g/L}$ ,按照优化后的方法进行测定,每个浓度点平行测定 6 次,内标法校正,结果列于表 3。可见,在添加浓度范围内,PFASs 的平均回收率在 80.8%~119%之间,相对标准偏差均小于 10.5%。

#### 2.7 实际样品分析

应用所建立的分析方法对深圳市场上随机采购的 24 份口服液样品中的 PFASs 含量进行测定,检出了 14 种全氟烷基类化合物,部分结果列于表 4。检测结果表明,口服液中普遍存在一定的 PFASs 污染风险,其中以 PFBA、PFOA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFDA 等 6 种化合物最为常见,其最高浓度为 5.05  $\mu\text{g/kg}$ 。可见,加强对保健食品中全氟烷基类化合物污染监控调查势在必行。

表 2 分析方法的线性方程、线性范围、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients, limit of detections and limit of quantitations of analytical method

| 化合物     | 线性方程               | 线性范围/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 相关系数<br>( $r$ ) | 检出限/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 定量限/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|---------|--------------------|------------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| PFBA    | $y=0.495x+0.105$   | 0.2~20                       | 0.9998          | 0.15                        | 0.43                        |
| PFPeA   | $y=0.936x-0.127$   | 0.2~20                       | 0.9986          | 0.12                        | 0.42                        |
| PFBS    | $y=0.383x+0.167$   | 0.2~20                       | 0.9965          | 0.06                        | 0.22                        |
| PFHxA   | $y=0.409x+0.0813$  | 0.2~20                       | 0.9993          | 0.08                        | 0.28                        |
| PFHpA   | $y=0.605x+0.162$   | 0.2~20                       | 0.9990          | 0.06                        | 0.22                        |
| PFHxS   | $y=1.56x+0.0210$   | 0.2~20                       | 0.9999          | 0.06                        | 0.24                        |
| PFOA    | $y=0.461x+0.112$   | 0.2~20                       | 0.9993          | 0.10                        | 0.30                        |
| PFHpS   | $y=0.0984x+0.0180$ | 0.2~20                       | 0.9987          | 0.08                        | 0.26                        |
| PFNA    | $y=0.624x+0.132$   | 0.2~20                       | 0.9989          | 0.06                        | 0.20                        |
| PFOS    | $y=0.452x+0.0666$  | 0.2~20                       | 0.9993          | 0.06                        | 0.22                        |
| PFDA    | $y=0.419x+0.110$   | 0.2~20                       | 0.9994          | 0.08                        | 0.24                        |
| PFUdA   | $y=0.444x+0.0924$  | 0.2~20                       | 0.9989          | 0.06                        | 0.22                        |
| PFDS    | $y=0.676x+0.0131$  | 0.2~20                       | 0.9997          | 0.06                        | 0.20                        |
| PFDoA   | $y=0.463x+0.0136$  | 0.2~20                       | 0.9998          | 0.06                        | 0.22                        |
| PFTTrDA | $y=0.314x+0.0935$  | 0.2~20                       | 0.9978          | 0.10                        | 0.32                        |
| PFTeDA  | $y=0.142x+0.0282$  | 0.2~20                       | 0.9976          | 0.08                        | 0.26                        |

表3 分析方法的回收率和相对标准偏差( $n=6$ )  
Table 3 Recoveries and relative standard deviations of analytical method ( $n=6$ )

| 化合物   | 添加水平/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 检测值/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 回收率/% | 相对标准<br>偏差/% | 化合物     | 添加水平/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 检测值/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 回收率/% | 相对标准<br>偏差/% |
|-------|------------------------------|-----------------------------|-------|--------------|---------|------------------------------|-----------------------------|-------|--------------|
| PFBA  | 0.500                        | 0.533                       | 107   | 1.33         | PFNA    | 0.500                        | 0.476                       | 95.2  | 5.15         |
|       | 1.00                         | 1.16                        | 116   | 3.76         |         | 1.00                         | 1.14                        | 114   | 4.82         |
|       | 2.00                         | 2.29                        | 115   | 2.97         |         | 2.00                         | 2.30                        | 115   | 5.65         |
|       | 5.00                         | 5.77                        | 115   | 1.48         |         | 5.00                         | 5.01                        | 100   | 1.60         |
| PFPeA | 0.500                        | 0.544                       | 109   | 2.79         | PFOS    | 0.500                        | 0.522                       | 104   | 2.59         |
|       | 1.00                         | 1.13                        | 113   | 2.84         |         | 1.00                         | 1.14                        | 114   | 1.82         |
|       | 2.00                         | 2.32                        | 116   | 3.11         |         | 2.00                         | 1.87                        | 93.5  | 1.93         |
|       | 5.00                         | 5.02                        | 100   | 10.5         |         | 5.00                         | 5.17                        | 103   | 9.89         |
| PFBS  | 0.500                        | 0.549                       | 110   | 1.65         | PFDA    | 0.500                        | 0.486                       | 97.3  | 5.46         |
|       | 1.00                         | 1.17                        | 117   | 1.99         |         | 1.00                         | 1.05                        | 105   | 3.05         |
|       | 2.00                         | 2.04                        | 102   | 8.47         |         | 2.00                         | 2.36                        | 118   | 10.2         |
|       | 5.00                         | 4.26                        | 96.8  | 2.71         |         | 5.00                         | 4.77                        | 95.5  | 1.99         |
| PFHxA | 0.500                        | 0.511                       | 102   | 1.11         | PFUDA   | 0.500                        | 0.542                       | 108   | 2.13         |
|       | 1.00                         | 0.963                       | 96.3  | 5.32         |         | 1.00                         | 1.06                        | 106   | 9.70         |
|       | 2.00                         | 2.32                        | 116   | 5.93         |         | 2.00                         | 2.27                        | 113   | 5.11         |
|       | 5.00                         | 4.52                        | 90.5  | 6.21         |         | 5.00                         | 4.88                        | 92.7  | 3.80         |
| PFHpA | 0.500                        | 0.404                       | 80.8  | 3.24         | PFDS    | 0.500                        | 0.562                       | 112   | 7.78         |
|       | 1.00                         | 0.950                       | 95.0  | 6.90         |         | 1.00                         | 1.13                        | 113   | 4.92         |
|       | 2.00                         | 2.36                        | 118   | 4.66         |         | 2.00                         | 2.12                        | 106   | 3.83         |
|       | 5.00                         | 4.46                        | 89.2  | 8.93         |         | 5.00                         | 4.47                        | 89.5  | 4.44         |
| PFHxS | 0.500                        | 0.564                       | 113   | 1.81         | PFDoA   | 0.500                        | 0.538                       | 108   | 2.89         |
|       | 1.00                         | 1.03                        | 103   | 5.83         |         | 1.00                         | 1.16                        | 116   | 8.35         |
|       | 2.00                         | 2.11                        | 106   | 2.07         |         | 2.00                         | 2.37                        | 119   | 7.90         |
|       | 5.00                         | 4.16                        | 83.2  | 1.34         |         | 5.00                         | 4.81                        | 96.3  | 2.03         |
| PFOA  | 0.500                        | 0.571                       | 114   | 2.85         | PFTTrDA | 0.500                        | 0.439                       | 87.7  | 8.03         |
|       | 1.00                         | 0.993                       | 99.3  | 6.55         |         | 1.00                         | 1.18                        | 118   | 4.95         |
|       | 2.00                         | 2.31                        | 116   | 6.72         |         | 2.00                         | 1.77                        | 88.7  | 3.75         |
|       | 5.00                         | 4.82                        | 96.5  | 2.50         |         | 5.00                         | 4.52                        | 90.4  | 6.32         |
| PFHpS | 0.500                        | 0.540                       | 108   | 5.40         | PFTeDA  | 0.500                        | 0.543                       | 109   | 8.58         |
|       | 1.00                         | 1.15                        | 115   | 1.00         |         | 1.00                         | 1.01                        | 101   | 5.03         |
|       | 2.00                         | 2.31                        | 116   | 2.16         |         | 2.00                         | 1.69                        | 84.6  | 6.78         |
|       | 5.00                         | 5.74                        | 115   | 3.02         |         | 5.00                         | 4.98                        | 99.6  | 2.40         |

表 4 部分实际样品中 PFASs 的检测结果( $\mu\text{g/L}$ )  
Table 4 Results of testing experiments in part of samples ( $\mu\text{g/L}$ )

| 样品 | PFBA  | PFPeA | PFBS  | PFHxA | PFHpA | PFHxS | PFOA  | PFHpS | PFNA  | PFOS  | PFDA  | PFUdA | PFDS  | PFDoA |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1  | 0.509 | N. D  | 0.798 | 0.593 | <LOQ  | N. D  | 0.395 | N. D  | 0.504 | 1.730 | 0.677 | 0.668 | N. D  | 0.416 |
| 2  | 0.843 | <LOQ  | N. D  | 1.840 | <LOQ  | N. D  | <LOQ  | N. D  | 0.277 | N. D  | 0.242 | N. D  | N. D  | N. D  |
| 3  | 0.164 | N. D  | N. D  | 5.050 | <LOQ  | N. D  | <LOQ  | N. D  | 0.302 | N. D  | 0.234 | N. D  | N. D  | N. D  |
| 4  | 0.719 | 4.350 | N. D  | N. D  | <LOQ  | N. D  | <LOQ  | N. D  | N. D  | N. D  | 0.234 | N. D  | 0.293 | N. D  |
| 5  | 1.170 | <LOQ  | 0.384 | 0.449 | <LOQ  | N. D  | <LOQ  | N. D  | 0.318 | N. D  | 0.246 | N. D  | N. D  | N. D  |
| 6  | 0.904 | N. D  | 0.963 | 0.454 | N. D  | N. D  | <LOQ  | N. D  | 0.321 | <LOQ  | 0.258 | N. D  | N. D  | N. D  |
| 7  | 0.737 | N. D  | N. D  | 0.425 | <LOQ  | N. D  | 0.313 | N. D  | 0.300 | <LOQ  | 0.243 | N. D  | N. D  | N. D  |
| 8  | 1.050 | N. D  | 3.010 | 0.426 | <LOQ  | <LOQ  | <LOQ  | <LOQ  | 0.311 | N. D  | 0.282 | N. D  | N. D  | N. D  |

注: N. D 表示未检出; LOQ 表示定量限; 在实际样品中未检出 PFTTrDA 和 PFTTeDA, 故未列于表中

### 3 结论

本研究建立了基质分散固相萃取-同位素稀释-高效液相色谱-串联质谱法同时测定 16 种全氟烷基类化合物, 并将其应用于口服液实际样品的分析。该方法中, 16 种 PFASs 的检出限均小于  $0.15 \mu\text{g/L}$ , 定量限均小于  $0.43 \mu\text{g/L}$ , 在  $0.2 \sim 20 \mu\text{g/L}$  浓度范围内具有良好的线性关系, 线性相关系数( $r$ )均大于 0.996。在  $0.5$ 、 $1.0$ 、 $2.0$  和  $5.0 \mu\text{g/L}$  四种添加水平下, 化合物的平均回收率在  $80.8\% \sim 119\%$  之间, 相对标准偏差均小于  $10.5\%$ 。与传统的固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法相比, 该方法更为经济、快速、简便, 同时具有灵敏度高、重现性好等优点, 可为口服液类保健品中 PFASs 的检测及监控提供技术支持, 有着良好的应用前景和经济效益。

### 参考文献:

- [1] KISSA E. Fluorinated surfactants and repellents [M]. 2nd edition. New York; Marcel Dekker Inc, 2001.
- [2] LUEBKER D J, CASE M T, YORK R G, et al. Two-generation reproduction and cross-foster studies of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats[J]. Toxicology, 2005, 215(1/2): 126-148.
- [3] LUEBKER D J, YORK R G, HANSEN K J, et al. Neonatal mortality from in utero exposure to perfluorooctanesulfonate (PFOS) in Sprague-Dawley rats: Dose-response, and biochemical and pharmacokinetic parameters[J]. Toxicology, 2005, 215(1/2): 149-169.

- [4] 吴江平, 管运涛, 李明远, 等. 全氟化合物的生物富集效应研究进展[J]. 生态环境学报, 2010, 19(5): 1 246-1 252.  
WU Jiangping, GUAN Yuntao, LI Mingyuan, et al. Recent research advances on the bioaccumulation potentials of perfluorinated compounds [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(5): 1 246-1 252(in Chinese).
- [5] 沈葆真, 曹文军, 钟键. 全氟化合物在生物体内污染水平的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(1): 6-9.  
SHEN Baozhen, CAO Wenjun, ZHONG Jian. Research progress on pollution level of perfluorinated compounds in living beings[J]. Chemistry & Bioengineering, 2014, 31(1): 6-9 (in Chinese).
- [6] 罗超, 徐敦明, 周昱, 等. 食品中全氟化合物分析技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(1): 187-197.  
LUO Chao, XU Dunming, ZHOU Yu, et al. Research advances of determination for perfluorinated compounds in foodstuffs [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2014, 5(1): 187-197(in Chinese).
- [7] 史亚利, 潘媛媛, 王杰明, 等. 全氟化合物的环境问题[J]. 化学进展, 2009, 21(2/3): 369-376.  
SHI Yali, PAN Yuanyuan, WANG Jieming, et al. Perfluorinated chemicals related environmental problems [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(2/3): 369-376(in Chinese).
- [8] 孔德洋, 王懿, 王娜, 等. 超高效液相色谱串联质谱法检测鱼体中的全氟化合物[J]. 环境化学, 2012, 31(5): 743-747.



- KONG Deyang, WANG Yi, WANG Na, et al. Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of perfluorinated compounds in biological samples of fish [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(5): 743-747(in Chinese).
- [9] THOMSEN C, HAUG L S, STIGUM H, et al. Changes in concentrations of perfluorinated compounds, polybrominated diphenyl ethers, and polychlorinated biphenyls in norwegian breast-milk during twelve months of lactation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(24): 9 550-9 556.
- [10] LANKOVA D, LACINA O, PULKRABOVA J, et al. The determination of perfluoroalkyl substances, brominated flame retardants and their metabolites in human breast milk and infant formula[J]. *Talanta*, 2013, 117(12): 318-325.
- [11] HU J, YU J. An LC-MS-MS method for the determination of perfluorinated surfactants in environmental matrices[J]. *Chromatographia*, 2010, 72(516): 411-416.
- [12] 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): 1 619-1 623.
- PAN Yuanyuan, SHI Yali, CAI Yaqi. Determination of 9 perfluorinated compounds in aquatic products: Fish and shellfish[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36(12): 1 619-1 623(in Chinese).
- [13] 张萍, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 高效液相色谱-串联质谱联用技术测定环境水样中的全氟化合物[J]. *分析化学*, 2007, 35(7): 969-972.
- ZHANG Ping, SHI Yali, CAI Yaqi, et al. Determination of perfluorinated compounds in water samples by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(7): 969-972(in Chinese).
- [14] 王懿, 孔德洋, 单正军, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-超高效液相色谱串联质谱法测定土壤中 11 种全氟化合物[J]. *环境化学*, 2012, 31(1): 113-119.
- WANG Yi, KONG Deyang, SHAN Zhengjun, et al. Analysis of perfluorinated compounds in soil by accelerated solvent extraction combined with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(1): 113-119(in Chinese).
- [15] 蓝芳, 冯沙, 沈金灿, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定葡萄酒中 14 种全氟化合物[J]. *分析化学*, 2013, 41(12): 114-119.
- LAN Fang, FENG Sha, SHEN Jincan, et al. Determination of 14 perfluorinated compounds in wine by high performance liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(12): 114-119(in Chinese).
- [16] 李婷, 汤智, 洪武兴. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定含油脂食品中 17 种邻苯二甲酸酯[J]. *分析化学*, 2012, 40(3): 391-396.
- LI Ting, TANG Zhi, HONG Wuxing. Determination of 17 phthalic acid esters in fatty food by dispersive solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(3): 391-396(in Chinese).
- [17] 张毅, 岳振峰, 蓝芳, 等. 分散固相萃取净化与液相色谱/串联质谱法测定牛奶中 8 类禁用药物残留[J]. *分析化学*, 2012, 40(5): 724-729.
- ZHANG Yi, YUE Zhenfeng, LAN Fang, et al. Determination of 8 species of banned drugs in bovine milk by using QuEChERS cleanup approach and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(5): 724-729(in Chinese).
- [18] 沈伟健, 余可垚, 桂茜雯, 等. 分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 107 种农药的残留量[J]. *色谱*, 2009, 27(4): 391-400.
- SHEN Weijian, YU Keyao, GUI Qianwen, et al. Determination of 107 pesticide residues in vegetables using off-line dispersive solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2009, 27(4): 391-400(in Chinese).
- [19] 冯沙, 蓝芳, 吴晓萍, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定白酒中全氟化合物[J]. *食品科学*, 2013, 34(22): 143-149.
- FENG Sha, LAN Fang, WU Xiaoping, et al. Determination of 15 perfluorinated compounds in Chinese spirit by dispersive solid phase extraction and HPLC-MS-MS[J]. *Food Science*, 2013, 34(22): 143-149(in Chinese).