

# Sin-QuEChERS 净化技术结合液相色谱-串联质谱法检测大棚蔬菜中 13 种全氟烷基酸

商春锋<sup>1</sup>, 周一冉<sup>1,2\*</sup>, 胡国栋<sup>3</sup>, 张辰辰<sup>1</sup>, 王明林<sup>2\*</sup>

(1. 济宁市食品药品检验检测研究院, 济宁 272025; 2. 山东农业大学食品科学与工程学院, 泰安 271018;  
3. 济宁市东运农产品检测股份有限公司, 济宁 272200)

**摘要:** **目的** 建立基于 Sin-QuEChERS 净化技术结合液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)快速检测大棚蔬菜中 13 种全氟烷基酸(perfluoroalkyl acids, PFAAs)的分析方法。**方法** 采用 0.5%甲酸-乙腈提取目标物, 无水 MgSO<sub>4</sub> 和 NaCl 盐析脱水, 随后采用封装了 100 mg N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、80 mg 封端十八烷基硅胶(C<sub>18</sub>)、50 mg 石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)、50 mg 多壁碳纳米管(multi-wall carbon nanotubes, MWCNTs)净化粉和 800 mg 无水 MgSO<sub>4</sub> 的 Sin-QuEChERS 通过式快速净化管净化除去基质干扰物, 浓缩定容后采用 LC-MS/MS 分析, 并采用同位素内标辅助定量。**结果** 13 种物质的标准曲线线性相关系数均大于等于 0.997, 检出限为 0.004~0.008 μg/kg, 定量限为 0.009~0.023 μg/kg; 多种蔬菜基质中的加标回收率在 75.4%~104.1%之间, 相对标准偏差不超过 8.1%, 满足痕量分析要求; 基质效应干扰多数可忽略, 表明了良好的净化效果及方法适用性。与其他方法相比, 本方法净化操作时间缩短一半以上, 显著提高了前处理效率。**结论** 与现有分析方法相比, 本方法具有快速、操作简便、重复性和准确性优、基质适用性强等特点, 适宜常见大棚蔬菜中 PFAAs 大规模检测分析, 具有一定实际意义。**关键词:** 全氟烷基酸; Sin-QuEChERS; 液相色谱-串联质谱法; 大棚蔬菜

## Determination of 13 kinds of perfluoroalkyl acids in greenhouse vegetables by Sin-QuEChERS purification technology and liquid chromatography-tandem mass spectrometry

SHANG Chun-Feng<sup>1</sup>, ZHOU Yi-Ran<sup>1,2\*</sup>, HU Guo-Dong<sup>3</sup>, ZHANG Chen-Chen<sup>1</sup>, WANG Ming-Lin<sup>2\*</sup>

(1. Jining Institute for Food and Drug Control, Jining 272025, China; 2. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China; 3. Jining Dongyun Agricultural Products Testing Co., Ltd., Jining 272200, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a rapid analysis method for the determination of 13 kinds of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in greenhouse vegetables based on Sin-QuEChERS purification technology and liquid

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1602300)、济宁市重点研发计划项目(2022ZDZP015)

**Fund:** Supported by the National Natural Key Research and Development Program of China (2018YFC1602300), and the the Key Research and Development Program of Jining (2022ZDZP015)

\*通信作者: 周一冉, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检验检测。E-mail: sfdazyr@163.com

王明林, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品安全与质量控制。E-mail: mlwang@sdau.edu.cn

\*Corresponding author: ZHOU Yi-Ran, Ph.D, Senior Engineer, Jining Institute for Food and Drug Control, No.16, Haichuan Road, High-tech District, Jining 272025, China. E-mail: sfdazyr@163.com

WANG Ming-Lin, Ph.D, Professor, College of Food Science and Technology, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China. E-mail: mlwang@sdau.edu.cn

chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). **Methods** Targets were extracted by acetonitrile added with 0.5% formic acid, following salting out and dehydration by anhydrous  $MgSO_4$  and  $NaCl$ , then a Sin-QuEChERS purification column filling with 100 mg primary secondary amine (PSA), 80 mg  $C_{18}$ , 50 mg graphitized carbon black (GCB), 50 mg multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) and 800 mg anhydrous  $MgSO_4$  was employed to remove the interferent substances, and analyzed by LC-MS/MS after concentrated and redissolved at last, while isotope internal standards were used for auxiliary quantitative analysis. **Results** The linear equation correlation coefficients of 13 kinds of substances were all greater than or equal to 0.997, while the limits of detection and the limits of quantitation were in the range of 0.004–0.008  $\mu g/kg$  and 0.009–0.023  $\mu g/kg$ , respectively. The recoveries for various kinds of vegetable matrix were in the range of 75.4%–104.1% and the relative standard deviations were no more than 8.1%, meeting the requirement of trace analysis. Matrix effect evaluation showed that the substances were slightly affected, reflecting satisfactory purification process of this method. Compared with other methods, the time of purification process had been decreased by more than half in this method, leading to significant improvement of pretreatment efficiency. **Conclusion** Compared with existing analytical methods, this method has advantages of simple operation, time consuming, excellent repeatability and accuracy, and strong matrix applicability, which is suitable for the efficient analysis of PFAAs in greenhouse vegetables with large scale, and has certain practical significance.

**KEY WORDS:** perfluoroalkyl acids; Sin-QuEChERS; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; greenhouse vegetable

## 0 引言

全氟烷基酸(perfluoroalkyl acids, PFAAs)是一类人工合成的化学物质, 由于在工业产品和生活必需品中广泛应用而迁移到环境中<sup>[1-2]</sup>, 进一步导致鱼类、畜禽类动物及其制品的 PFAAs 膳食暴露<sup>[3-5]</sup>, 并在人体组织内富集且表现出一定毒性<sup>[6-7]</sup>。因此全氟辛酸、全氟辛烷磺酸等 PFAAs 被斯德哥尔摩公约确定为持久性有机污染物, 并被列入禁止使用清单<sup>[8]</sup>, 但目前 GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中仍未规定食品中全氟烷基化合物的限量要求。近年研究发现我国北方地区蔬菜大棚作物和产品受到重金属、塑化剂、微塑料等污染<sup>[9-11]</sup>, 同样发现 PFAAs 具有多个污染面源, 且人群暴露水平已接近可耐受摄入量<sup>[12-16]</sup>。因此对大棚蔬菜中 PFAAs 的污染残留应进行严格监控, 并在大规模监测数据基础上及时制定合理的污染限量。

目前, 蔬菜中 PFAAs 检测的样品前处理多采用固相萃取技术<sup>[17]</sup>, 萃取剂包括弱阴离子交换(weak anion exchange, WAX)、亲水-亲脂平衡(hydrophilic lipophilic balance, HLB)和石墨化碳(Envi-Carb)等<sup>[13,18-21]</sup>, 但该技术存在使用溶剂种类过多、操作烦琐、耗时较长等不足<sup>[22]</sup>; 而 QuEChERS (Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged 和 Safe)技术则是理想的解决方案<sup>[23]</sup>。该技术最早应用于农产品中的农药多残留分析<sup>[24]</sup>, 并建立了多个国家和行业标准检测方法。近年来, 研究人员在基质和目标物适用性、前处理效率、分析稳定性等多方面进行改进优化<sup>[25-27]</sup>, 而其中基于快速通过式净化的一步法 QuEChERS (single

QuEChERS, Sin-QuEChERS)技术具有更高的分析效率、更短的净化操作时间等诸多优势, 如图 1 所示。该方法将优化后的基质净化材料封装至通过式净化管内, 通过下压-滤过的方式快速获取净化液, 省去了离心、漩涡混合等操作。研究者们采用该技术建立了辣椒及其制品中的 47 种农药残留的快速、高通量检测方法<sup>[29]</sup>, 以及枸杞、茶叶及果蔬中多达百余种农药残留的检测方法, 提升了分析效率且具有较好的灵敏度、准确度和重复性<sup>[28,30]</sup>。

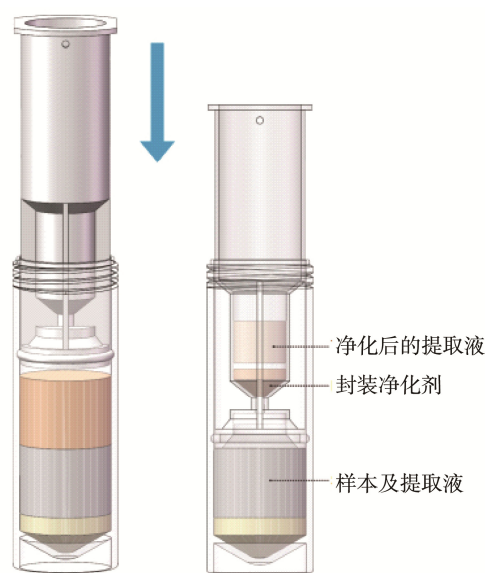


图 1 Sin-QuEChERS 净化操作示意图<sup>[28]</sup>

Fig.1 Purification operation diagram of Sin-QuEChERS<sup>[28]</sup>

当前, 基于 QuEChERS 技术的 PFAAs 检测技术已有多项研究, 但多是针对动物性产品如鱼类、动物内脏、鸡蛋、油脂和蜂蜜等<sup>[17,22,26-27]</sup>, 缺少针对蔬菜基质的研究及方法开发。本研究以通过式固相净化处理和同位素内标分析技术为手段, 对 Sin-QuEChERS 净化技术在蔬菜 PFAAs 前处理中的应用开展研究, 并建立了结合 LC-MS/MS 分析大棚蔬菜中 13 种 PFAAs 的快速筛查和精确定量方法, 对于提高大棚蔬菜中 PFAAs 的分析效率、数据准确性并开展大规模风险评估分析具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

黄瓜、生菜、茄子、番茄及韭菜等蔬菜采自山东寿光蔬菜基地的蔬菜大棚。

乙腈、甲醇(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 甲酸、乙酸铵、无水硫酸镁、氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 封端十八烷基硅胶(C<sub>18</sub>)、N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)、多壁碳纳米管(multi-wall carbon nanotubes, MWCNTs)分散净化剂(50 μm, 北京绿绵科技公司); 13 种全氟烷基酸混合标准溶液[全氟丁酸(perfluorobutanoic acid, PFBA)、全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, PFPeA)、全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一烷酸(perfluoroundecanoic acid, PFUDA)、全氟十二烷酸(perfluorododecanoic acid, PFDaA)、全氟十三烷酸(perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)、全氟十四烷酸(perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA)、全氟十六烷酸(perfluorohexadecanoic acid, PFHxDA)、全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)]、8 种全氟烷基酸同位素内标混合标准溶液(<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFBA、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFHxA、<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA、<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFNA、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFDA、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFUDA、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFDaA、<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS)(2 μg/mL, 加拿大 Willington 公司)。

### 1.2 仪器与设备

TE314S 分析天平(精度 0.01 g, 德国赛多利斯公司); JYL-Y99 破壁机(江苏九阳科技公司); MS3 旋涡振荡器(瑞典 IKA 公司); TG-16 高速冷冻离心机(湖南湘仪科技公司); MV5 全自动氮吹仪(北京莱伯泰科公司); NM32LA 氮气发生器(英国毕克公司); Exion LC-Triple Quad 3500 超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(美国 AB Sciex 公司); Sin-QuEChERS 通过式净化管(北京绿绵科技公司); Agilent Eclipse Plus C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)(美国安捷伦科技公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 标准溶液配制

将 13 种混合标准溶液用甲醇稀释, 配制成 100 ng/mL

的混合标准工作液, 用于大棚蔬菜样本的前处理单因素讨论和方法验证, 并配制标准系列溶液。8 种同位素内标混合溶液用甲醇稀释, 配制成 10 ng/mL 的内标使用液。上述使用液置于 4℃冷藏, 有效期两个月。

#### 1.3.2 样品前处理

大棚蔬菜样本的抽样、制样和保存方法参考 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》中相关要求。称量 15 g 已粉碎均质的蔬菜样品(精确至 0.01 g)至 50 mL 聚丙烯离心管中, 随后加入 30 μL 内标工作使用液(10 ng/mL)。向离心管中加入 15 mL 的 0.5%甲酸-乙腈, 并涡旋 1 min 使其混匀; 随后加入 1.5 g 氯化钠和 6 g 无水硫酸镁, 再次涡旋 1 min 混匀。采用 Sin-QuEChERS 净化管进行净化, 管内装有 100 mg PSA、80 mg C<sub>18</sub>、50 mg GCB、50 mg MWCNTs 净化剂和 800 mg 无水 MgSO<sub>4</sub>, 以约 1 mm/s 的速度缓慢下压, 使收集腔中收集到约 6 mL 的有机提取液。移取 5 mL 净化液至 15 mL 离心管中, 氮吹至干, 并用 1 mL 甲醇复溶; 涡旋 30 s 混匀后, 过 0.22 μm 滤膜转移至进样瓶中待测试。

#### 1.3.3 色谱条件

色谱柱: Agilent Eclipse Plus C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 流动相: A 相为 5 mmol/L 乙酸铵-0.5%甲酸-水, B 相为 5 mmol/L 乙酸铵-0.5% (V:V, 下同)甲酸-甲醇; 流速: 0.3 mL/min, 进样体积: 5 μL; 柱温: 25℃。梯度洗脱程序: 0~3.0 min, 10%~70% B; 3.0~6.0 min, 70%~100% B; 6.0~6.5 min, 100% B; 6.5~6.6 min, 100%~10% B; 6.6~7.5 min, 10% B。

#### 1.3.4 质谱条件

离子源: 电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)负离子模式; 气帘气: 10 psi; 离子化电压: -4500 V; 温度: 550℃; 喷雾气: 50 psi; 辅助加热气: 50 psi; 扫描模式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式。13 种 PFAAs 及 8 种同位素内标的多反应监测质谱分析参数见表 1。

## 1.4 数据处理

采用超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪软件工作站(Sciex OS 4.0)拟合标准曲线并用内标法计算出试样溶液中的 PFAAs 质量浓度。本研究数据处理及统计图表绘制采用 Origin 8.0 软件及 Microsoft Office Excel 2007 软件, 图像辅助处理采用 Photoshop CS6 软件。

## 2 结果与分析

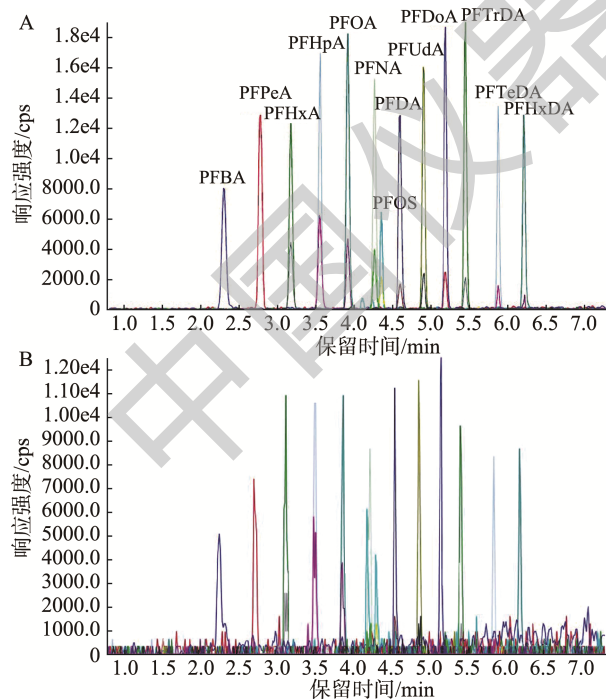
### 2.1 仪器分析方法的优化

本研究采用 1.8 μm 粒径色谱柱, 并建立了梯度洗脱程序, 在 7.5 min 内实现 13 种 PFAAs 的有效分离, 如图 2 所示。流动相参考李帅等<sup>[26]</sup>建立的方法并适当优化, 通过添加适量的乙酸铵和甲酸, 提升目标物在 C<sub>18</sub> 色谱柱上的保留能力, 并获得良好峰型; 质谱参数同样参考了该方法, 并对气流、电压等共性参数和多反应监测离子参数进行了优化, 使其达到最佳灵敏度和稳定性。

表 1 目标物的多反应监测分析参数  
Table 1 Analysis parameters of the targets for MRM

分析物名称	去簇电压/V	定量离子对 I ( $m/z$ )	碰撞能量/V	定性离子对 II ( $m/z$ )	碰撞能量/V	选择内标
PFBA	20	213/169	10	/	/	$^{13}\text{C}_4$ -PFBA
PFPeA	15	263/219	10	/	/	$^{13}\text{C}_4$ -PFBA
PFHxA	15	313/269	10	313/169	20	$^{13}\text{C}_2$ -PFHxA
PFHpA	25	363/319	10	363/169	20	$^{13}\text{C}_2$ -PFHxA
PFOA	25	413/369	11	413/169	18	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA
PFNA	25	463/419	12	463/219	18	$^{13}\text{C}_4$ -PFNA
PFOS	60	499/80	35	499/99	35	$^{13}\text{C}_4$ -PFOS
PFDA	25	513/469	12	513/219	18	$^{13}\text{C}_2$ -PFDA
PFUdA	25	563/519	15	563/219	20	$^{13}\text{C}_2$ -PFUdA
PFDaA	25	613/569	15	613/169	30	$^{13}\text{C}_2$ -PFDaA
PFTTrDA	25	663/619	15	663/169	30	$^{13}\text{C}_2$ -PFDaA
PFTeDA	25	713/669	15	713/169	25	$^{13}\text{C}_2$ -PFDaA
PFHxDA	30	813/769	15	813/169	32	$^{13}\text{C}_2$ -PFDaA
$^{13}\text{C}_4$ -PFBA	20	217/172	10	/	/	/
$^{13}\text{C}_2$ -PFHxA	20	315/270	10	/	/	/
$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	25	417/372	15	/	/	/
$^{13}\text{C}_4$ -PFNA	25	468/423	15	/	/	/
$^{13}\text{C}_4$ -PFOS	60	503/80	40	/	/	/
$^{13}\text{C}_2$ -PFDA	25	515/470	15	/	/	/
$^{13}\text{C}_2$ -PFUdA	55	565/520	15	/	/	/
$^{13}\text{C}_2$ -PFDaA	25	615/570	15	/	/	/

注: PFBA、PFPeA 及各内标物质仅设置定量离子; /表示无此项。



注: A. 标准物质溶液; B. 黄瓜基质空白添加样本;  
进样质量浓度 0.5 ng/mL。

图 2 PFAAs 选择离子流图

Fig.2 Selective ion flow diagrams of PFAAs

## 2.2 样品前处理方法的建立

由于 PFAAs 的化学性质由其碳链长度和极性基团决定, 因此本研究选择 PFBA、PFHxA、PFOA、PFUdA、PFHxDA 及 PFOS 6 种具有代表性的物质建立并优化了前处理条件, 同时也是食物中污染和暴露水平较高的几种物质<sup>[31]</sup>。前处理优化采用 PFAAs 阴性的黄瓜样本作为代表性蔬菜基质进行加标测试。

本研究考虑到 13 种 PFAAs 的极性差异及前处理适用性, 采用和样品等量的乙腈作为提取溶剂<sup>[13,23]</sup>。考察了添加甲酸对提取效率的影响, 甲酸添加量选择 0%、0.1%、0.5%、1.0%和 2.0%, 与溶剂空白混合后的 pH 分别为 6.26、3.74、2.95、2.57、2.35。由图 3 可以看出, PFBA、PFHxA 和 PFOS 在不同添加条件下的提取率接近, 且随添加量的增加而提高, 在达到 0.5%后趋于稳定或有小幅下降; 而 PFOA、PFUdA 和 PFHxDA 则在添加 0.1%或 0.5%甲酸时达到最佳提取效率, 随后下降。由于 PFBA、PFHxA、PFOA 是大棚蔬菜中主要污染物<sup>[4]</sup>, 确定了提取溶剂中甲酸添加量为 0.5%。

对 PSA 和  $\text{C}_{18}$  的使用量进行优化。由图 4 可看出, 对于 PSA 来说, 短碳链的 PFBA、PFHxA 和 PFOS 具有相似的变化, 表现在使用 PSA 后的回收率增加, 而用量超过 100 mg 后显著下降, 分析认为少量 PSA 可净化有机酸等极

性干扰物,从而减轻电喷雾离子源的基质效应抑制作用;而过量的使用可能导致目标物吸附损失,这种损失随着 PFAAs 碳原子数的减少而增强。中长碳链的 PFOA、PFUdA 和 PFHxDA 在 PSA 逐渐增加的条件回收率则趋于平稳,受影响较小。对于  $C_{18}$  来说,少量使用对各组分的回收率影响不明显,但使用量超过 80 mg 后中长碳链的 3 种物质的回收率呈现显著的降低趋势。分析认为,PSA 虽能有效除去蔬菜中有机酸等物质,但对同样含有有机酸基团的 PFAAs 有一定的吸附性; $C_{18}$  能够吸附基质中的弱极性共提取干扰物,但可能对疏水的长碳链 PFAAs 分析造成影响<sup>[24,29]</sup>。综合考虑各物质的回收率变化,确定了 100 mg 的 PSA 使用量和 80 mg 的  $C_{18}$  使用量。

本研究简单测试比较了本方法、固相萃取(solid phase extraction, SPE)反相净化和传统 QuEChERS 的分散净化方法的分析时间。采用相同的提取操作,处理一批(20 个)样本由开始称量样品到盐析脱水后的提取过程耗时约为 30~40 min;而从盐析脱水后到仪器分析前的净化浓缩消耗时间则差别较大:Sin-QuEChERS 净化技术(本方法)耗时约 15 min, WAX-SPE 方法耗时约 80 min, QuEChERS 分散净化耗时约 35 min。本方法采用 Sin-QuEChERS 通过式正相净化技术,具有更高的分析处理效率。参考相关研究中对蔬菜基质净化的 GCB、MWCNTs 及无水  $MgSO_4$  的使用量并考虑柱填充量因素<sup>[28-30]</sup>,确定了全部净化材料的种类及用量,列举于实验方法(1.3.2)中,并进行了净化管订制封装。

### 2.3 方法学验证

各目标物的线性方程和线性范围见表 2。13 种 PFAAs 的线性范围为 0.05~5.00 ng/mL,校准曲线相关系数在 0.997~0.999 之间,满足实际样品分析需要且具有良好的线

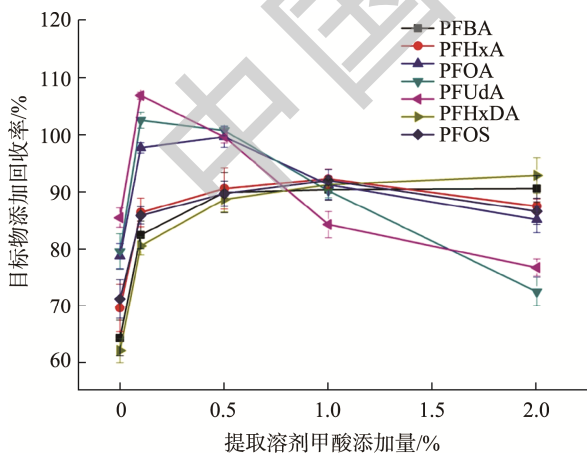


图 3 提取溶剂中甲酸添加水平对 PFAAs 回收率的影响  
( $c=0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $n=3$ )

Fig.3 Effects of formic acid dosage level on the recovery ratios for PFAAs ( $c=0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $n=3$ )

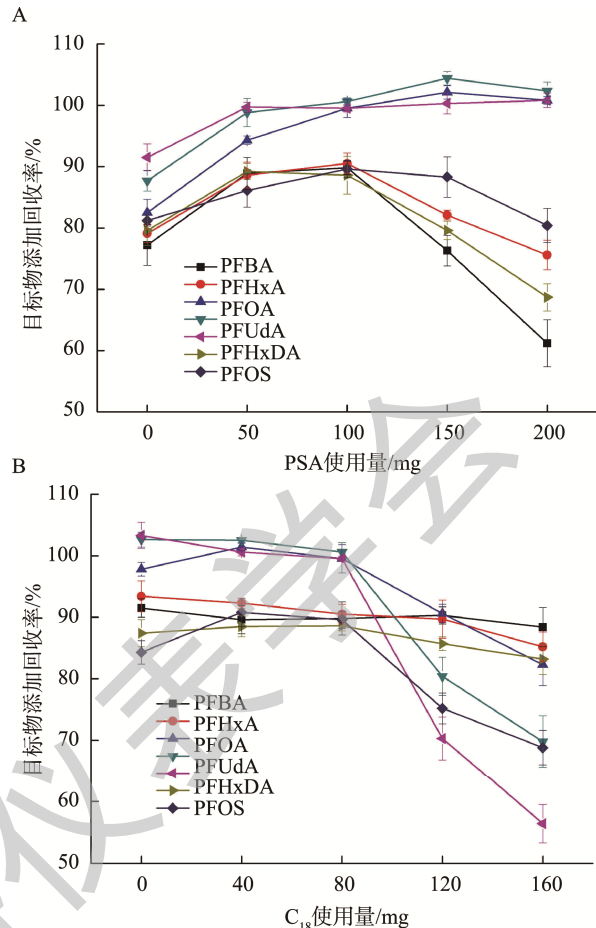


图 4 PSA 及  $C_{18}$  净化剂使用量对 PFAAs 回收率的影响  
( $c=0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $n=3$ )

Fig.4 Effects of PSA and  $C_{18}$  purification agent dosage on the recovery ratios for PFAAs ( $c=0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $n=3$ )

表 2 各目标物的线性方程、范围、相关系数、检出限及定量限  
Table 2 Linear equations and ranges, coefficient correlations, limits of detection and limits of quantitation of all target compounds

分析物	线性方程	线性范围, /(ng/mL)	相关系数	检出限 /(μg/kg)	定量限 /(μg/kg)
PFBA	$Y=93552.46X$	0.05~5.00	0.998	0.008	0.020
PFPeA	$Y=29486.76X$	0.05~5.00	0.997	0.006	0.017
PFHxA	$Y=46477.35X$	0.05~5.00	0.999	0.006	0.016
PFHpA	$Y=45385.37X$	0.05~5.00	0.998	0.004	0.009
PFOA	$Y=89397.77X$	0.05~5.00	0.999	0.004	0.010
PFNA	$Y=19558.78X$	0.05~5.00	0.997	0.005	0.015
PFDA	$Y=24541.23X$	0.05~5.00	0.999	0.005	0.014
PFUdA	$Y=26350.11X$	0.05~5.00	0.999	0.006	0.019
PFDoA	$Y=45223.56X$	0.05~5.00	0.997	0.006	0.018
PFTTrDA	$Y=16767.93X$	0.05~5.00	0.998	0.005	0.016
PFTeDA	$Y=49338.16X$	0.05~5.00	0.999	0.007	0.020
PFHxDA	$Y=34395.64X$	0.05~5.00	0.997	0.008	0.023
PFOS	$Y=23836.54X$	0.05~5.00	0.999	0.005	0.016

性关系。参考欧盟相关规范 SANTE/11945/2015 要求, 采用 3 倍信噪比(S/N)法和 10 倍信噪比法确定了各物质的检出限和定量限, 分别在 0.004~0.008  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 0.009~0.023  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内, 均满足相关标准要求。考察了方法的精密度和准确度, 如表 3 所示。溶剂基质和样品基质中的多浓度加标回收率在 75.4%~104.1%区间, 相对标准偏差最高为 8.1%, 满足国内外标准的技术要求。

表 3 PFAAs 在不同基质中的基质效应评价价值、多浓度平均加标回收率及相对标准偏差(n=6)

Table 3 Evaluated matrix effects and average recoveries, relative standard deviations at different spiked levels for different matrices of PFAAs (n=6)

分析物	基质	ME 值	加标回收率(相对标准偏差)/%		
			0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
PFBA	溶剂	1.00	85.5 (3.5)	91.2 (1.2)	94.1 (1.4)
	黄瓜	0.95	81.4 (5.4)	89.8 (2.9)	93.4 (0.8)
	生菜	0.91	78.5 (6.1)	84.4 (4.1)	90.7 (1.5)
	茄子	0.86	80.2 (1.6)	85.4 (2.1)	88.6 (0.8)
	番茄	0.82	77.5 (3.2)	83.3 (2.0)	86.2 (0.8)
	韭菜	0.93	82.6 (5.4)	86.7 (5.1)	91.1 (2.5)
PFPeA	溶剂	1.00	82.6 (1.6)	88.5 (2.5)	92.3 (2.8)
	黄瓜	1.09	84.8 (4.3)	90.6 (1.4)	98.7 (0.9)
	生菜	1.04	86.9 (2.5)	91.5 (3.6)	94.4 (2.2)
	茄子	0.98	80.2 (6.7)	87.7 (2.4)	91.8 (0.8)
	番茄	0.92	75.4 (5.7)	84.7 (2.2)	89.5 (1.5)
	韭菜	0.97	81.6 (8.1)	87.4 (6.7)	91.5 (3.9)
PFHxA	溶剂	1.00	84.2 (5.0)	90.1 (3.5)	93.4 (0.7)
	黄瓜	0.96	85.5 (4.6)	90.5 (3.3)	92.7 (1.7)
	生菜	1.06	86.6 (5.0)	91.4 (2.4)	95.8 (2.4)
	茄子	0.95	83.3 (2.2)	88.5 (3.6)	92.6 (1.3)
	番茄	0.86	80.6 (5.0)	82.7 (1.7)	88.3 (2.6)
	韭菜	1.15	84.3 (3.8)	89.5 (1.5)	96.4 (1.4)
PFHpA	溶剂	1.00	88.7 (1.7)	96.2 (2.2)	100.4 (0.8)
	黄瓜	1.05	86.5 (6.4)	94.3 (4.3)	101.6 (3.9)
	生菜	0.96	89.2 (7.5)	93.6 (4.3)	99.2 (3.5)
	茄子	0.85	90.5 (4.8)	92.7 (3.1)	96.9 (1.2)
	番茄	0.82	86.4 (5.3)	90.8 (3.6)	95.5 (1.9)
	韭菜	1.02	89.6 (3.2)	93.0 (5.2)	100.9 (4.3)
PFOA	溶剂	1.00	95.3 (4.3)	100.2 (2.1)	103.7 (2.0)
	黄瓜	0.96	96.6 (1.5)	99.5 (2.3)	102.2 (1.3)
	生菜	0.92	94.1 (6.2)	97.3 (5.5)	101.8 (3.7)
	茄子	0.91	94.5 (2.4)	98.6 (2.4)	99.9 (0.6)
	番茄	0.87	91.7 (4.2)	95.2 (3.3)	98.4 (0.8)
	韭菜	0.87	95.6 (6.3)	100.6 (3.1)	98.4 (1.4)
PFNA	溶剂	1.00	94.1 (2.7)	101.5 (3.2)	102.3 (2.2)
	黄瓜	1.04	97.6 (3.3)	102.7 (1.4)	103.4 (1.1)
	生菜	0.99	95.5 (5.4)	101.4 (1.7)	102.1 (2.2)
	茄子	1.02	96.8 (1.3)	102.3 (1.5)	102.5 (0.8)
	番茄	0.96	95.5 (2.9)	100.5 (0.6)	101.6 (2.3)
	韭菜	0.97	96.4 (5.7)	101.2 (2.4)	101.8 (3.3)

表 3(续)

分析物	基质	ME 值	加标回收率(相对标准偏差)/%		
			0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
PFDA	溶剂	1.00	94.6 (2.0)	102.5 (1.4)	103.3 (1.3)
	黄瓜	1.03	97.7 (1.6)	103.4 (2.7)	104.1 (1.2)
	生菜	0.97	96.5 (5.8)	103.1 (2.3)	102.6 (1.5)
	茄子	0.93	94.4 (5.2)	100.8 (2.5)	101.3 (2.4)
	番茄	0.93	95.6 (2.6)	102.1 (2.5)	101.4 (3.1)
	韭菜	1.01	97.3 (4.6)	101.5 (1.7)	103.4 (1.3)
PFUDA	溶剂	1.00	95.2 (6.5)	99.7 (2.9)	101.6 (3.2)
	黄瓜	1.12	97.1 (3.3)	100.6 (1.6)	103.2 (1.5)
	生菜	0.98	96.8 (5.4)	98.5 (2.1)	101.4 (1.4)
	茄子	1.03	95.6 (3.4)	99.3 (3.7)	102.4 (2.7)
	番茄	0.98	97.3 (5.6)	100.5 (3.8)	101.3 (3.0)
	韭菜	0.95	95.4 (6.5)	99.5 (4.0)	100.8 (2.8)
PFDoA	溶剂	1.00	95.6 (3.8)	102.1 (1.5)	101.5 (0.6)
	黄瓜	0.96	94.3 (4.3)	101.4 (2.6)	99.8 (1.8)
	生菜	1.00	96.7 (1.1)	102.8 (1.1)	101.5 (1.4)
	茄子	1.04	95.8 (4.5)	100.3 (2.6)	102.1 (2.2)
	番茄	0.95	94.6 (5.3)	99.5 (1.4)	99.7 (0.8)
	韭菜	1.03	96.8 (4.5)	102.4 (2.3)	102.1 (1.4)
PFTrDA	溶剂	1.00	92.1 (5.4)	99.6 (2.4)	101.5 (1.5)
	黄瓜	1.06	93.8 (3.2)	99.8 (3.0)	102.3 (2.1)
	生菜	1.08	94.5 (4.9)	101.6 (3.1)	99.8 (0.8)
	茄子	1.13	95.7 (1.7)	102.2 (2.2)	101.3 (1.6)
	番茄	0.98	93.1 (2.0)	100.5 (1.5)	100.7 (0.6)
	韭菜	1.02	91.7 (3.2)	98.4 (2.1)	101.2 (2.1)
PFTeDA	溶剂	1.00	95.3 (2.8)	101.4 (1.6)	100.8 (1.8)
	黄瓜	0.96	94.2 (5.6)	100.5 (4.3)	101.1 (2.5)
	生菜	0.91	93.6 (4.2)	98.8 (3.3)	101.5 (1.6)
	茄子	1.02	94.7 (5.8)	101.6 (2.8)	102.8 (1.2)
	番茄	0.92	93.8 (4.5)	99.4 (4.0)	101.7 (1.5)
	韭菜	0.91	92.1 (6.7)	98.7 (4.4)	100.5 (2.7)
PFHxDA	溶剂	1.00	93.2 (2.9)	98.4 (2.2)	101.2 (0.4)
	黄瓜	1.04	95.8 (2.7)	99.5 (1.6)	98.6 (1.0)
	生菜	0.96	92.1 (5.3)	97.3 (4.0)	101.8 (1.6)
	茄子	1.04	93.6 (6.9)	100.7 (4.5)	101.5 (2.1)
	番茄	0.96	91.4 (7.4)	98.2 (4.7)	100.7 (2.2)
	韭菜	0.98	92.5 (5.1)	99.8 (3.9)	101.3 (3.3)
PFOS	溶剂	1.00	83.5 (5.6)	88.4 (4.7)	91.8 (0.6)
	黄瓜	1.04	84.2 (2.9)	89.6 (3.4)	93.3 (1.5)
	生菜	0.98	81.7 (6.7)	87.5 (5.0)	91.2 (0.8)
	茄子	1.02	82.2 (4.2)	88.4 (3.8)	93.8 (1.7)
	番茄	0.93	79.1 (3.5)	85.3 (2.7)	89.8 (0.9)
	韭菜	1.06	82.7 (5.3)	89.6 (3.4)	94.5 (1.7)

注: 基质效应(matrix effect, ME)。

## 2.4 ME 评估

ME 包括质谱分析离子化干扰以及共提取物在分析时的干扰造成的检测结果偏差, 虽能通过合理的提取和净化操作降低影响但并不能完全消除<sup>[28]</sup>。本研究参考有关研究方法<sup>[13]</sup>对多种大棚蔬菜基质的基质效应进行了评估, 以相同浓度的 PFAAs 分别在蔬菜基质和纯溶剂中的峰面积比值为 ME 值。在表 3 列举的数据中, 各物质在不同蔬菜基质中的 65 组 ME 值在 0.82~1.15 范围内。其中, 7 组数值在 0.80~0.90 范围内, 显示出轻微抑制效应; 3 组数值在 1.10~1.20 范围内, 显示出轻微增强效应; 而 55 组数值在 0.90~1.10 范围内, 可忽略基质效应。与 XIANG 等<sup>[13]</sup>的研究结果相比, 本方法整体受基质效应影响较小, 且同一物质的基质间差异较小, 因此可在检测中对不同蔬

菜基质的分析采用相同的基质标准溶液曲线, 提高分析检测效率。

## 2.5 方法间对比

本研究对比了建立的方法和近年来被引用较多的同类检测方法的相关结论参数, 列举于表 4 中。相比于早期检验方法多采用的四氢呋喃、甲基叔丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE)等弱极性溶剂, 本方法采用乙腈的毒性、挥发性更小, 对不同极性目标物的提取具有更好的效果, 且液液分离操作方便、高效; 本方法在操作耗时、换相次数、流速控制、溶剂 pH 等方面优于弗洛里土、石墨化碳及 WAX 等固相萃取方法; 本方法的定量限水平低于多个方法, 具有良好的灵敏度, 满足痕量分析要求; 本方法回收率区间更接近 100%, 优于其他方法<sup>[20]</sup>。

表 4 本研究建立检测方法与已发表同类方法的参数比较

Table 4 Comparison of parameters between the detection method established in this study and similar published methods

蔬菜类型	提取溶剂	净化方法	检测下限/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率/%	参考文献
多种水果蔬菜	四氢呋喃+水	SPE (WAX+EnviCarb)	0.00025~0.0060	60~133	[18]
多种蔬菜	MTBE+离子对试剂	弗洛里土+石墨化碳	0.0006~0.0067	49~67	[19]
生菜、胡萝卜 辣椒	乙腈-水	SPE (WAX)	0.3~12.4	65~136	[20]
菠菜、番茄、玉米	乙腈	SPE (EnviCarb)	0.01~0.90	48~104	[21]
谷物和蔬菜	乙腈-水	SPE (WAX+EnviCarb)	0.017~0.180	70~114	[13]
多种蔬菜	MTBE	弗洛里土+SPE (EnviCarb)	0.04~0.53	67~126	[14]
多种蔬菜	甲酸-乙腈	Sin-QuEChERS	0.009~0.023	75~104	本方法

## 3 结论

采用 0.5%甲酸-乙腈的提取溶剂, 对极性跨度大的 13 种 PFAAs 具有良好的共提取能力。优化确定了 100 mg PSA 和 80 mg  $\text{C}_{18}$  净化剂使用量, 对基质干扰物实现了有效净化; 采用 Sin-QuEChERS 通过式净化技术封装, 大大提高分析效率。13 种 PFAAs 的标准曲线线性相关系数均大于等于 0.997, 检出限在 0.004~0.008  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内, 定量限在 0.009~0.023  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内, 满足痕量分析要求; PFAAs 在黄瓜、番茄等 5 种蔬菜基质中的加标回收率在 75.4%~104.1% 范围内, 相对标准偏差不超过 8.1%, 满足相关要求且优于其他方法; 基质效应评估数据显示大多数情况下的基质效应可以忽略, 反映出良好的净化效果及方法适用性。与现有分析方法相比, 本方法具有快速、操作简便、重复性和准确性优、基质适用性强等特点, 适宜大棚蔬菜 PFAAs 的大规模快速筛查和精确定量分析。

### 参考文献

- [1] MENG L, SONG B, LU Y, *et al.* The occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in fluoropolymer raw materials and products made in China [J]. *J Environ Sci*, 2021, 107(9): 77–86.
- [2] LI J, SUN J, LI P. Exposure routes, bioaccumulation and toxic effects of

- per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) on plants: A critical review [J]. *Environ Int*, 2022, 158: 106891.
- [3] 朱永乐, 汤家喜, 李梦雪, 等. 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 YL, TANG JX, LI MX, *et al.* Contamination status of perfluorinated compounds and its combined effects with organic pollutants [J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2021, 16(2): 86–99.
- [4] PASECNAJA E, BARTKEVICIS V, ZACS D. Occurrence of selected per- and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) in food available on the European market-A review on levels and human exposure assessment [J]. *Chemosphere*, 2021, 27: 132378.
- [5] COSTOPOULOU D, VASSILIADOU I, LEONDIADIS L. PFASs intake from fish, eggs and drinking water in Greece in relation to the safety limits for weekly intake proposed in the EFSA scientific opinion of 2020 [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131851.
- [6] 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): 1479–1487.
- XIE L, ZHANG T, SUN HW. Enrichment characteristics of perfluoroalkyl substances (PFASs) in human liver and its association with hepatocyte apoptosis [J]. *Environ Chem*, 2020, 39(6): 1479–1487.
- [7] 姚谦, 田英. 中国人群全氟化合物健康风险评估研究进展[J]. *上海交通大学学报(医学版)*, 2021, 41(6): 803–808.
- YAO Q, TIAN Y. Research progress in health risk assessment of perfluorinated compounds among Chinese population [J]. *J Shanghai Jiaotong Univ (Med Sci)*, 2021, 41(6): 803–808.
- [8] FRANCO ME, SUTHERLAND GE, FERNANDEZ-LUNA MT, *et al.*

- Altered expression and activity of phase I and II biotransformation enzymes in human liver cells by perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) [J]. *Toxicology*, 2020, 430: 152339.
- [9] CHEN Z, HUANG B, HU W, *et al.* Ecological-health risks assessment and source identification of heavy metals in typical greenhouse vegetable production systems in Northwest China [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, 28: 42583–42595.
- [10] WANG Y, WANG F, XIANG L, *et al.* Risk assessment of agricultural plastic films based on release kinetics of phthalate acid esters [J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 3676–3685.
- [11] YU L, ZHANG J, LIU Y, *et al.* Distribution characteristic of microplastics in agricultural soils from the largest vegetable production base in China [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 756: 143880.
- [12] EUN H, YAMAZAKI E, TANIYASU S, *et al.* Evaluation of perfluoroalkyl substances in field-cultivated vegetables [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124750.
- [13] XIANG L, CHEN L, XIAO T, *et al.* Determination of trace perfluoroalkyl carboxylic acids in edible crop matrices: Matrix effect and method development [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65: 8763–8772.
- [14] ZHANG M, WANG P, LU Y, *et al.* Bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in vegetables from the largest vegetable production base of China [J]. *Environ Int*, 2020, 135: 105347.
- [15] ZHANG Y, TAN D, GENG Y, *et al.* Perfluorinated compounds in greenhouse and open agricultural producing areas of three provinces of China: Levels, sources and risk assessment [J]. *Int J Environ Res Pub Health*, 2016, 13: 1224.
- [16] 李鑫, 秦立洁, 李想, 等. 农用薄膜的功能化研究进展[J]. *塑料*, 2020, 49(1): 147–151.
- LI X, QIN LJ, LI X, *et al.* Research progress in functionalization of agricultural film [J]. *Plastics*, 2020, 49(1): 147–151.
- [17] 贺锦灿, 张诗韵, 苏瑜媛, 等. 典型全氟有机酸类化合物的样品前处理与分析方法研究进展[J]. *色谱*, 2020, 1: 86–94.
- HE JC, ZHANG SY, SU YY, *et al.* Progress on the sample techniques and analytical methods for typical perfluorinated organic acids [J]. *Chin J Chromatogr*, 2020, 1: 86–94.
- [18] BALLESTEROS-GOMEZ A, RUBIO S, VAN-LEEUEWEN S. Tetrahydrofuran-water extraction, in-line clean-up and selective liquid chromatography/tandem mass spectrometry for the quantitation of perfluorinated compounds in food at the low picogram per gram level [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 5913–5921.
- [19] VESTERGRÉN R, ULLAH S, COUSINS IT, *et al.* A matrix effect-free method for reliable quantification of perfluoroalkyl carboxylic acids and perfluoroalkane sulfonic acids at low parts per trillion levels in dietary samples [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1237: 64–71.
- [20] ZABALETA I, BIZKARGUENAGA E, DEBORAH BON, *et al.* Biodegradation and uptake of the pesticide sulfuramid in a soil-carrot mesocosm [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 2603–2611.
- [21] NAVARRO I, DELA-TORRE A, SANZ P, *et al.* Uptake of perfluoroalkyl substances and halogenated flame retardants by crop plants grown in biosolids-amended soils [J]. *Environ Res*, 2017, 152: 199–206.
- [22] GAO K, CHEN Y, XUE Q, *et al.* Trends and perspectives in per-and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) determination: Faster and broader [J]. *TrAC*, 2020, 133: 116114.
- [23] GONZÁLEZ-CURBELO MÁ, SOCAS-RODRÍGUEZ B, HERRERA-HERRERA AV, *et al.* Evolution and applications of the QuEChERS method [J]. *TrAC*, 2015, 71: 169–185.
- [24] ZHANG L, ZHOU Y, MENG J, *et al.* Disperse solid phase extraction clean-up for determination of 1-deoxynojirimycin in mulberry leaves with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Qual*, 2021, 2274450: 1–9.
- [25] DRÁBOVÁ L, DVOŘÁKOVÁ D, URBANCOVÁ K, *et al.* Critical assessment of clean-up techniques employed in simultaneous analysis of persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in fatty samples [J]. *Toxics*, 2022, 10: 12.
- [26] 李帅, 陈辉, 金玲和, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中 20 种全氟烷基化合物[J]. *色谱*, 2017, 35(5): 495–501.
- LI S, CHEN H, JIN LH, *et al.* Determination of 20 perfluorinated alkyl substances in honey by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, 35(5): 495–501.
- [27] SZNAJDER-KATARZYŃSKA K, SURMA M, WICZKOWSKI W, *et al.* Determination of perfluoroalkyl substances (PFASs) in fats and oils by QuEChERS/micro-HPLC-MS/MS [J]. *Food Res Int*, 2020, 137: 109583.
- [28] CHEN J, LIAN Y, ZHOU Y, *et al.* Determination of 107 pesticide residues in wolfberry with acetate-buffered salt extraction and Sin-QuEChERS nano column purification coupled with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Molecules*, 2019, 24: 2918.
- [29] SONG L, HAN Y, YANG J, *et al.* Rapid single-step cleanup method for analyzing 47 pesticide residues in pepper, chili peppers and its sauce product by high performance liquid and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2019, 279: 237–245.
- [30] 兰轲, 初侨, 郝东宇, 等. Sin-QuEChERS 结合 UPLC-MS/MS 同时检测茶叶中 10 种有机磷农药残留[J]. *质谱学报*, 2019, 3: 268–279.
- LAN T, CHU Q, HAO DY, *et al.* Simultaneously detection of 10 organophosphorus pesticides residues in tea by Sin-QuEChERS with UPLC-MS/MS [J]. *J Chin Mass Spectr Soc*, 2019, 3: 268–279.
- [31] ZHOU Y, ZHOU Z, LIAN Y, *et al.* Source, transportation, bioaccumulation, distribution and food risk assessment of perfluorinated alkyl substances in vegetables: A review [J]. *Food Chem*, 2021, 349: 129137.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

## 作者简介



商春锋, 高级工程师, 主要研究方向为食品工程、食品安全检验检测。  
E-mail: scf0527@126.com



周一冉, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检验检测。  
E-mail: sfdazyr@163.com



王明林, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品安全与质量控制。  
E-mail: mlwang@sdau.edu.cn