

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240329005

高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物源性食品中全氟辛烷磺酸和全氟辛酸含量

张娇娇^{1#}, 李璐涵^{1#}, 柏明华², 惠利娜¹, 冯 晖¹, 王三保¹, 许育民^{1*}

(1. 河南省食品工业科学研究所有限公司, 郑州 450000; 2. 河南省信阳市鸡公山酒业有限公司, 信阳 464000)

摘要: **目的** 建立一种同时测定动物源性食品中全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)和全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)含量的高效液相色谱-串联质谱法的分析方法。**方法** 从前处理过程和色谱条件两个方面进行优化, 在不使用价格昂贵的同位素内标的情况下提取样品, 流动相为 0.05%甲酸-5 mmol/L 甲酸铵水溶液和甲醇, 采用多反应监测模式进行分析检测, 外标法定量。**结果** PFOS 和 PFOA 含量在 0.1~60.0 ng/mL 范围内线性良好, 相关系数均大于 0.997, PFOS 和 PFOA 定量限分别为 0.1 µg/kg、0.01 µg/kg, 样品加标回收率在 85%~110%之间, 相对标准偏差均小于 10%。该方法适用于检测国家认监委组织的 CNCA-23-03(2023)能力验证样品, 能力验证结果为满意。**结论** 本方法前处理简单, 且不使用价格昂贵的同位素内标, 回收率高, 精密度好, 色谱峰分离效果佳, 适用于动物源性食品中 PFOS 和 PFOA 的检测。

关键词: 全氟辛烷磺酸; 全氟辛酸; 同位素内标; 高效液相色谱-串联质谱法

Simultaneous determination of perfluorooctane sulfonate acid and perfluorooctanoic acid in food of animal origin by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Jiao-Jiao^{1#}, LI Lu-Han^{1#}, BAI Ming-Hua², HUI Li-Na¹, FENG Hui¹,
WANG San-Bao¹, XU Yu-Min^{1*}

(1. Research Institute of Henan Food Industry Scientific Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China;
2. Henan Xinyang Jigongshan Liquor Industry Co., Ltd., Xinyang 464000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the simultaneous determination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in animal-derived foods. **Methods** The pretreatment process and chromatographic conditions were optimized. Samples were extracted without using expensive isotope internal standard, and the mobile phase was 0.05% formic acid 5 mmol/L ammonium formate aqueous solution and methanol. Multiple reaction monitoring mode was used for analysis and detection, and external standard method was used for quantification. **Results** The linearity of PFOS

基金项目: 河南省重大科技专项(181100211400)

Fund: Supported by the Major Scientific and Technological Projects in Henan Province (181100211400)

#张娇娇、李璐涵为共同第一作者

#ZHANG Jiao-Jiao and LI Lu-Han are Co-first Authors

*通信作者: 许育民, 高级工程师, 主要研究方向为食品生产。E-mail: 254810839@qq.com

*Corresponding author: XU Yu-Min, Senior Engineer, Research Institute of Henan Food Industry Scientific Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China. E-mail: 254810839@qq.com

and PFOA was good in the range of 0.1–60.0 ng/mL, and the correlation coefficients were both greater than 0.997. The quantitative limits of PFOS and PFOA were 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The recovery rate of samples was between 85% and 110%, and the relative standard deviation was less than 10%. This method was suitable for testing CNCA-23-03(2023) competency verification samples organized by National Certification and Accreditation Administration, and the competency verification result was satisfactory. **Conclusion** This method has the advantages of simple pretreatment, no expensive isotope internal standard, high recovery rate, good precision and good chromatographic peak separation effect, and is suitable for the detection of PFOS and PFOA in animal-derived foods.

KEY WORDS: perfluorooctane sulfonate; perfluorooctanoic acid; isotope internal standard; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引言

多氟化合物是一类碳原子上的氢原子全部或部分被氟原子取代的人工合成的有机化合物, 因具有良好的化学稳定性和抗氧化性, 自 20 世纪 50 年代以来在工业和商业应用中使用的一大类化学品^[1-2]被广泛应用于表面活性剂、纺织、消防泡沫、粘合剂、灭火剂、杀虫剂、食品用具、食品包装等领域^[3-8], 其中, 全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)和全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)使用范围最广, 在其生产、使用及废弃的过程中, 难免会被排放到水环境中^[9-14], PFOA 和 PFOS 在水环境中不易挥发, 能够经受物理、化学、微生物作用以及动物的代谢, 降解困难^[15-16], 并具有高持久性、远距离运输和生物积累的特点^[17-21]。研究表明, 目前 PFOS 和 PFOA 主要污染的食品包括饮用水、乳制品、肉制品、蛋类、水产品甚至果蔬等^[22-24], 通过饮食摄入全氟化合物暴露的食品, 会一定程度上引起血糖代谢障碍问题, 导致乳腺癌、肾癌、膀胱癌、前列腺癌等风险升高, 对生态环境和人类健康构成巨大威胁^[25-30]。

当前, 在全球范围内已经有多个国家提出相应的法律法规对其进行约束。2022 年 12 月, 生态环境部、工业和信息化部 and 农业农村部等第 28 号令发布的《重点管控新污染物清单(2023 年版)》规定, 对全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟、全氟辛酸及其盐类和相关化合物、全氟己基磺酸及其盐类和其相关化合物采取了管控措施, 如禁止生产、加工使用、进出口等, 因此, 能否准确检测动物源性食品中 PFOS 和 PFOA 的含量具有十分重要的意义。

基于此, 本研究拟使用高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)对动物源性食品中 PFOS 和 PFOA 含量进行分析, 建立一种简单、灵敏、低成本的检测方法, 为进一步探索动物源性食品中 PFOS 和 PFOA 的检测分析研究奠定一定的基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

样品为鱼肉冻干粉, 是由中国检验检疫科学研究院测试评价中心组织发放的动物源性食品中能力验证样品: 编号分别为 23-A509、23-B370、23-C829 号。

乙腈、甲醇、盐酸、甲酸、乙酸铵(色谱纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司); 甲酸铵(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 苯酚磺酸(phenolsulfonic acid, PSA)[月旭科技(上海)股份有限公司]; C18 吸附剂(天津博纳艾杰尔科技有限公司); 石墨化碳黑吸附剂、氯化钠(分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司); PFOS 标准品、PFOA 标准品(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 相对扩展不确定度 3%, 坛墨质检-标准物质中心); $^{13}\text{C}_4$ -PFOA 标准品、1,2,3,4- C_{14} -PFOS 标准品(纯度>98%, 美国 Wellington laboratories 公司); 实验用水均为超纯水。

1.2 仪器与设备

G6460C 液相色谱质谱联用仪、 C_{18} 柱(100 mm \times 3 mm, 1.8 μm)[安捷伦科技(中国)有限公司]; ME 204 E/02 万分之一分析天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; TCL-10 B 离心机(上海安亭科学仪器厂); OSE-VX-01 涡旋混匀器[天根生化科技(北京)有限公司]。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备与提取

样品为鱼肉冻干粉, 按能力验证要求进行复原后, 将样品置于 50 mL 离心管中, 加水 5 mL, 漩涡混合 1 min, 加入 10 mL 乙腈和 30 μL 盐酸, 振荡 10 min。加入过量氯化钠, 再次振摇 10 min, 以 5000 r/min 离心 10 min。移取上层乙腈溶液 5 mL 于另一试管中, 在 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮气吹至约 4 mL, 待净化。

将上述溶液转移至装有 100 mg PSA、40 mg C18 和 20 mg 石墨化碳黑吸附剂的 15 mL 离心管, 振摇 10 min, 以 5000 r/min 离心 10 min, 移取上清溶液于另一试管中, 在

45°C水浴中氮吹至干, 用 1 mL 甲醇溶解, 吸入 1 mL 至注射器, 经 0.22 μm 有机滤膜过滤后, 待测。

1.3.2 标准溶液配制

精密吸取 100 $\mu\text{g/mL}$ 的 PFOS 和 PFOA 标准品各 100 μL , 分别用甲醇定容至 10 mL 容量瓶, 分别制得质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准中间液, 于 -20°C 冰箱冷冻保存。

精密吸取 50 $\mu\text{g/mL}$ 的 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA 和 1,2,3,4- C_{14} -PFOS 标准品各 100 μL , 分别用甲醇定容至 10 mL 容量瓶, 分别制得质量浓度为 500 ng/mL 的标准中间液, 于 -20°C 冰箱冷冻保存。

分别配制成 PFOS 的质量浓度为 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0、40.0、45.0、50.0、55.0 ng/mL 系列标准溶液; PFOA 的浓度梯度为 A 组 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.5、1.8、2.0、2.2、2.5 ng/mL 的系列标准溶液, 同时加入内标溶液使内标 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA 和 1,2,3,4- C_{14} -PFOS 各自质量浓度分别为 1 ng/mL 和 5 ng/mL 。供高效液相色谱-串联质谱仪测定。

1.4 仪器测定条件

1.4.1 高效液相色谱条件

柱流速 0.2 mL/min ; 进样量: 20 μL ; 柱温: 30°C; 流动相: A 0.05% 甲酸-5 mmol/L 甲酸铵, B 甲醇, 梯度洗脱, 洗脱程序如下: 0~1 min, 90% A; 1~1.01 min, 90% A 下降为 50% A; 1.01~9 min, 50% A 下降为 20% A; 9~9.01 min, 20% A 上升为 70% A; 9.01~10 min, 70% A。

1.4.2 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源; 采集方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 扫描方式: 负离子模式扫描。PFOS、PFOA、 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA 和 1,2,3,4- C_{14} -PFOS 的定量和定性离子、碰撞能量和碎裂电压等参数见表 1。PFOS 和 PFOA 及其内标的液相色谱-质谱联用质谱峰图见图 1。

表 1 PFOS、PFOA、 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA 和 1,2,3,4- C_{14} -PFOS 的质谱分析参数
Table 1 MS/MS parameters of PFOS, PFOA, $^{13}\text{C}_4$ -PFOA and 1,2,3,4- C_{14} -PFOS

化合物名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量/eV	碎裂电压/V
PFOS	498.9	130*, 99, 80	170	60
PFOA	413	368.9*, 219, 169	90	20
$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	417.1	372*, 172.1	80	15
1,2,3,4- C_{14} -PFOS	503.1	80*, 1, 99.1	180	65

注: *为定量离子。

1.5 数据处理

绘图软件为 Origin 2019 b。配对 t 检验法比较标准方法和优化前处理后 2 种方法检测能力验证样品中 PFOA 和 PFOS 的检测结果, 运用 SPSS 26 软件进行统计分析。

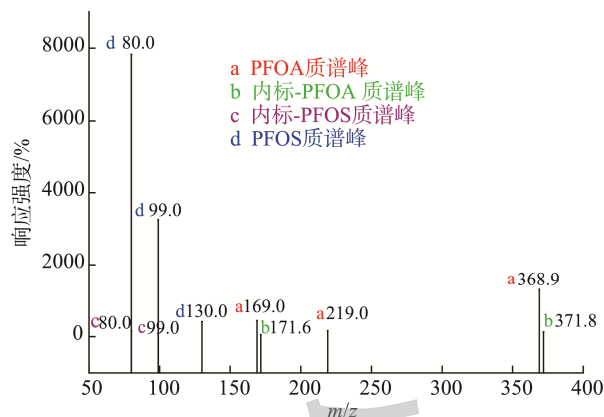


图 1 PFOS 和 PFOA 及其内标的质谱峰图
Fig.1 Mass spectrum peak diagram of PFOS, PFOA standard and their internal standard

2 结果与分析

2.1 前处理的优化

现有检测分析食品中的 PFOS 和 PFOA 的标准一共有两个, 一个为 GB 5009.253—2016《食品安全国家标准 动物源性食品中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定》, 在该标准中采取加入同位素内标的定量方式, 同位素内标的优点是可以减少仪器和前处理过程中带来的偏差, 消除基质效应, 使得结果更加准确, 而缺点则是价格昂贵, 成本过高。另一个是 SN/T 3544—2013《出口食品中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸盐的测定 液相色谱-质谱/质谱法》中采用硅胶色谱柱对样品进行净化的方式进行前处理, 而硅胶色谱柱存在着装填容易不均匀、分离时间长、使用寿命短等缺点。

样品的前处理是样品制备的关键步骤。因此, 比较两种标准后, 为了降低成本, 简化过程, 同时又保证前处理过程的准确性不受影响, 参照 GB 5009.253—2016 的前处理过程在样品提取过程中做了 3 点优化。第一是使用外标法, 不加入同位素内标的方式进行提取; 第二是将标准方法在提取过程中加入的 2 g 氯化钠, 改为加入过量氯化钠, 在下层形成饱和氯化钠溶液, 从而和上层的提取溶剂乙腈形成更好的分层; 第三是在提取过程中, 移取全部提取液改为仅移取一半的提取液体积, 即移取 5 mL 提取液进行氮吹, 从而避免了在移取过程中因为分层界限不清晰而导致多吸入下层水溶液后直接进行氮吹, 导致氮吹不干, 无法进入第二步实验净化过程, 从而导致实验失败。

分别用 GB 5009.253—2016 标准方法和优化前处理后的方法处理能力验证样品, 重复 6 次实验, 检测结果如表 2 所示。

运用 t 检验法比较 2 种方法检测能力验证样品中 PFOS 和 PFOA 检测结果的差异性, 设临界水平 $\alpha=0.05$, 数据分析结果如表 3 所示。

表 2 2 种方法检测能力验证样品中 PFOS 和 PFOA 的检测结果
Table 2 Detection ability of the 2 kinds of methods verifies the detection results of PFOS and PFOA in the sample

检测项目	重复次数	A 组		B 组		C 组	
		标准方法 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	优化前处理方法 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准方法 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	优化前处理方法 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准方法 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	优化前处理方法 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
PFOS	1	22.50	23.20	45.42	45.49	5.12	5.23
	2	22.80	22.20	45.96	45.01	5.34	5.08
	3	23.50	23.61	45.80	45.15	4.92	5.04
	4	23.98	23.64	45.71	44.99	4.72	5.04
	5	22.60	23.42	45.75	44.85	4.99	5.02
	6	23.89	23.10	45.87	45.10	5.25	5.08
PFOA	1	2.80	2.95	1.82	1.88	0.925	0.845
	2	2.92	2.99	1.89	1.85	0.826	0.854
	3	2.98	2.88	1.92	1.95	0.923	0.886
	4	2.99	2.95	2.15	2.08	0.936	0.954
	5	2.70	2.72	1.90	1.86	0.923	0.963
	6	2.78	2.90	1.89	1.92	0.879	0.901

表 3 2 种方法比较统计分析结果
Table 3 Comparison of statistical analysis results between 2 kinds of methods

名称	差分的 95%置信区间(假定等方差)							
	显著性	平均值等 同 t 检验	df 自由度	Sig (显著性双侧)	平均值差值	标准误差差值	下限	上限
A 组 PFOS	0.219	0.048	10	0.963	0.01667	0.34658	-0.75557	0.78891
A 组 PFOA	0.269	-0.589	10	0.569	-0.03667	0.06228	-0.17544	0.10210
B 组 PFOS	0.185	0.676	10	0.953	0.956	0.00150	0.02652	-0.0576
B 组 PFOA	0.751	0.086	10	0.933	0.005	0.05809	-0.12442	0.13442
C 组 PFOS	0.296	-0.255	10	0.804	-0.02500	0.09788	-0.24309	0.19309
C 组 PFOA	0.676	0.057	10	0.956	0.00150	0.02652	-0.05758	0.06058

由表 3 可知, 6 组检测结果的显著性均大于 0.05, 说明两组数据的方差没有显著性差异, 均值显著性值(即 Sig)分别为均大于 0.05, 说明用 GB 5009.253—2016 标准方法和优化后前处理检测能力验证的 3 组样品中的 PFOS 和 PFOA 的检测结果之间没有显著性差异。与标准方法相比, 改进后的前处理步骤简单, 检测成本也显著降低。

2.2 色谱条件优化

本研究的 2 种目标物均为极性化合物, 因此可以选用实验室分析极性化合物常用的 C_{18} 色谱柱进行液相色谱分离。已知加入适量甲酸溶液可以提高化合物电离效率, 并可通过加入甲酸铵和乙酸铵来改善化合物峰型。因此, 分别比较了 5 mmol/L 乙酸铵-甲醇、0.1%甲酸水-甲醇、0.05%甲酸-5 mmol/L 甲酸铵-甲醇 3 种流动相体系对 PFOS 和 PFOA 以及相应同位素内标峰型、响应值以

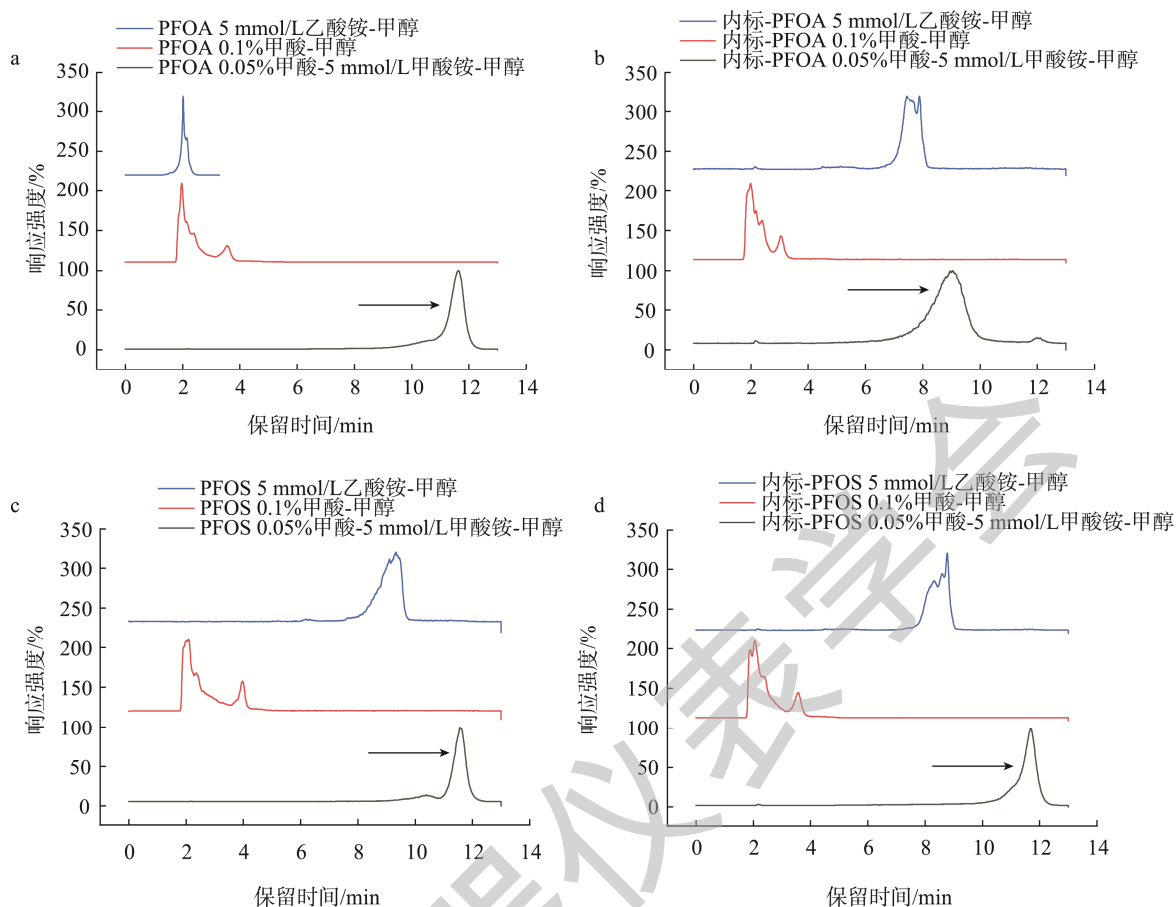
及分离度的影响。3 种流动相体系的 PFOS 和 PFOA 的色谱图见图 2。

由图 2 可知, 当使用 0.05%甲酸-5 mmol/L 甲酸铵-甲醇流动相体系(图 2 中箭头所指向的图形)时, 峰型明显变尖锐, 且无小杂峰干扰检测结果, 分离度更好, 定量结果更为准确, 最终选择 0.05%甲酸-5 mmol/L 甲酸铵-甲醇流动相体系。

2.3 方法学考察

2.3.1 线性范围和定量限

分别以质量浓度为横坐标(X), 响应值为纵坐标(Y), 建立线性回归方程, 绘制标准曲线。PFOS、PFOA 线性方程和相关系数见表 4。信噪比 $S/N > 10$ 时的空白加标浓度定义为该方法的 LOQ, 所检测的 PFOS、PFOA 的 LOQ 如表 4 所示。



注: a不同流动相洗脱PFOA的色谱图; b不同流动相洗脱 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA的色谱图; c不同流动相洗脱PFOS的色谱图; d不同流动相洗脱1,2,3,4- C_{14} -PFOS的色谱图。

图2 不同流动相洗脱PFOS和PFOA及其内标的色谱图

Fig.2 Chromatograms of PFOS, PFOA and their internal standards eluted by different mobile phase

表4 PFOS、PFOA的线性回归方程、相关系数、LOQ
Table 4 Linear equations, correlation coefficients and LOQ for PFOS and PFOA

目标化合物	线性范围/(ng/mL)	线性回归方程	相关系数	LOQs/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
PFOS	2.0~55.0	$Y=13016.663285X+1044.326671$	0.99703	0.1
PFOA	0.1~2.5	$Y=2490.862524X+3556.966602$	0.99876	0.01

注: 定量限(limit of quantitation, LOQ)。

结果表明, 在 0.1~60.0 ng/mL 浓度范围内, 所检测的 PFOS 和 PFOA 质量浓度和定量离子的峰面积响应值线性关系良好($r^2>0.997$), 该方法的 LOQ 和 GB 5009.253—2016 中 LOQ 一致, 满足定量和检测的需求。

2.3.2 准确度和精密度

经过测试, 该能力验证的 3 组值用 GB 5009.253—2016 方法测得的本底值分别为 A 组 PFOS 23 $\mu\text{g}/\text{kg}$, PFOA 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$; B 组 PFOS 45 $\mu\text{g}/\text{kg}$, PFOA 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$; C 组 PFOS 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, PFOA 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 左右, 依据测得本底值结果, 按照 1.3.1 中的前处理方法, 设定各自本底值的 1 倍加标量进行加标, 每个加标水平进行 6 平行实验, 结果见表 5, 优化后前处理测量结果的相对标准偏差均小于 10%, 满

足重复性要求; 优化后的加标回收率均在 85%~110% 之间, 满足前处理过程误差和损耗较小的要求, 表明该方法精密度良好, 满足动物源性食品中 PFOS 和 PFOA 的检测需求。

2.4 实际样品测定

采用所建立的方法对由国家市场监督管理总局、中国检验检疫科学研究院测试评价中心组织的动物源性食品中 PFOS、PFOA 含量检测的 CNCA-23-03(2023)能力验证样品进行检测, 其中 A 组结果未列入统计, B 组和 C 组两组样品能力验证结果的 PFOS 的 Z 值分别为 0.1、0.3, PFOA 的 Z 值分别为 -0.3、0; |Z| 均小于 3, 结果均为满意。

表 5 PFOS 和 PFOA 的回收率和相对标准偏差($n=6$)
Table 5 Recoveries and relative standard deviations of PFOS and PFOA ($n=6$)

能力验证 样品	PFOS		PFOA	
	加标浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率/% \pm 相对标准偏差/%	加标浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率/% \pm 相对标准偏差/%
A 组	23	96.1 \pm 3.6	3	99.8 \pm 2.2
B 组	45	100.5 \pm 0.5	2	105.3 \pm 8.4
C 组	5	98.9 \pm 2.6	1	101.1 \pm 4.6

3 结 论

本研究建立了一种同时测定动物源性食品中 PFOS 和 PFOA 的方法,优化了前处理过程和色谱条件,不使用价格昂贵的同位素内标和硅胶色谱柱的情况下也能准确定量,极大降低了检测成本。该方法操作简单、重复性好、灵敏度高、成本低,为探索动物源性食品中全氟化合物的检测分析研究奠定了一定的基础。

参考文献

- MULVAD G, GHISARI M, KRÜGER T, *et al.* Perfluorinated compounds are related to breast cancer risk in Greenlandic Inuit: A case control study [J]. *Environ Health*, 2011, 10(1): 88.
- 李英春, 李祺. 氟化合物制备及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
LI YC, LI Q. Fluorine compounds preparation and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2019.
- 郑翌, 冷桃花, 潘煜辰, 等. 全氟化合物在食品中的污染情况及检测方法研究进展[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(10): 314–319, 333.
ZHENG Y, LENG TH, PAN YC, *et al.* Research progress on contamination and determination methods of perfluorinated compounds in food [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(10): 314–319, 333.
- 熊围, 倪梦梅, 包汇慧, 等. 全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的致癌性证据及机制研究进展[J]. *卫生研究*, 2022, 51(2): 336–341.
XIONG W, NI MM, BAO HH, *et al.* Research progress on the evidence and mechanism of the carcinogenicity of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonic acid [J]. *J Hyg Res*, 2022, 51(2): 336–341.
- 王开明, 吴晓毓, 张瑞珍, 等. 饮用水中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的固相萃取-高效液相色谱-串联质谱测定法[J]. *广东化工*, 2022, 49(2): 102–103, 107.
WANG KM, WU XY, ZHANG RZ, *et al.* Determination of perfluorooctanoate and perfluorooctanesulfonate in drinking water by solid phase extraction and high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2022, 49(2): 102–103, 107.
- TRIER X, GRANBY K, CHRISTENSEN JH. Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging [J]. *Environ Sci Pollut*, 2011, 18(7): 1108–1120.
- LI L, ZHAI ZH, LIU JG, *et al.* Estimating industrial and domestic environmental releases of perfluorooctanoic acid and its salts in China from 2004 to 2012 [J]. *Chemosphere*, 2015, 129: 100–109.
- 唐韵熙, 白亚敏, 刘璐璐, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物源性食品中 21 种全氟类化合物残留[J]. *食品与机械*, 2023, 39(7): 29–39.
TANG YX, BAI YM, LIU LL, *et al.* Simultaneous determination of 21 perfluorinated compounds in animal-derived food by UPLC-MS/MS [J]. *Food Mach*, 2023, 39(7): 29–39.
- 王晨熹, 鹿晓菲, 杨济妮, 等. 电镀行业排放重金属及全氟化合物时空分布及风险评估[J]. *环境化学*, 2024, 43(6): 1–17.
WANG CX, LU XF, YANG JN, *et al.* Spatial and temporal distribution and risk assessment of heavy metals and perfluorinated compounds from electroplating industry [J]. *Environ Chem*, 2024, 43(6): 1–17.
- SACHI TS, NOBUYOSHI Y, ERIKO Y, *et al.* The environmental photolysis of perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoate, and related fluorochemicals [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(5): 1686–1692.
- 陈鑫, 刘杰, 曾晓岚, 等. 全氟辛酸污染及检测方法的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(5): 125–134.
CHEN X, LIU J, CENG XL, *et al.* Review on the pollution status and detection methods of perfluorooctanoic acid [J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 42(5): 125–134.
- 刘健, 王海雁, 赵淑江, 等. 全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)类物质水环境污染研究进展[J]. *海洋环境科学*, 2011, 30(3): 451–456.
LIU J, WANG HY, ZHAO SJ, *et al.* Study progress on water environmental pollution of perfluorooctane sulfonate [J]. *Mar Environ Sci*, 2011, 30(3): 451–456.
- 孙小航, 朱丽, 宁凡盛, 等. 食用农产品中全氟化合物检测技术的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(7): 213–217.
SUN XH, ZHU L, NING FS, *et al.* Research progress on determination technology of perfluorinated compounds [J]. *Food Res Dev*, 2019, 40(7): 213–217.
- ARABELA RC, ANTÍA LC, PATRICIA VL, *et al.* Presence of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in food contact materials (FCM) and its migration to food [J]. *Foods*, 2021, 10(7): 1443.
- BROWN JB, CONDER JM, ARBLASTER JA, *et al.* Assessing human health risks from per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS)-impacted vegetable consumption: A tiered modeling approach [J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(23): 15202–15214.
- 黄春元, 周剑, 刘亚轩, 等. 食品中全氟辛酸、全氟辛基磺酸的检测技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(16): 5244–5252.
HUANG CY, ZHOU J, LIU YX, *et al.* Research progress in detection technology of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonic acid in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(16): 5244–5252.
- WANG XL, ZHANG QC, ZHAO ZY, *et al.* A multipug filtration(m-PFC) cleanup method based on carboxylic multi-walled carbon nanotubes for the detection of 14 perfluorinated compounds and dietary risk assessment of chicken, beef, and mutton collected from Shanghai markets [J]. *Food Control*, 2021, 130: 1–10.

- [18] CHUNG SM, HEO DG, KIM JH, *et al.* Perfluorinated compounds in adults and their association with fasting glucose and incident diabetes: A prospective cohort study [J]. *Environ Health*, 2022, 21(1): 101.
- [19] 张静洁, 李运运. 全氟化合物的液相色谱-串联质谱检测方法研究[J]. *纺织检测与标准*, 2020, (5): 21–25.
ZHANG JJ, LI YY. Determination of perfluorinated compounds by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Text Test Stand*, 2020, (5): 21–25.
- [20] 王飞, 李晓明, 李建勇. 食品中全氟化合物的检测技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(5): 1963–1968.
WANG F, LI XM, LI JY. Research progress on detection technology of perfluorinated compounds in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(5): 1963–1968.
- [21] 张露露, 刘婧, 贺颖倩, 等. 血清全氟化合物与代谢相关脂肪性肝病患病风险的关系[J]. *中国环境科学*, 2023, 43(2): 964–972.
ZHANG LL, LIU Q, HE YQ, *et al.* The relationship of serum perfluoroalkyl substances with the risk of metabolic associated fatty liver disease [J]. *China Environ Sci*, 2023, 43(2): 964–972.
- [22] 郭聪慧, 范玉珊, 乔延召, 等. 全氟类化合物对雌性哺乳动物的生殖毒性[J]. *动物医学进展*, 2020, 41(12): 120–123.
GUO CH, FAN YS, QIAO YZ, *et al.* Reproductive toxicity of perfluorinated compounds in female mammals [J]. *Prog Vet Med*, 2020, 41(12): 120–123.
- [23] 王莹, 杜思宇, 张红, 等. 改进的 QuEChERS-UPLC-MS/MS 法测定动物源性食品中 13 种全氟化合物[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(1): 239–249.
WANG Y, DU SY, ZHANG H, *et al.* Determination of thirteen PFCs in animal-derived food by improved QuEChERS extraction coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(1): 239–249.
- [24] 魏子皓, 周冬仁, 郝贵杰, 等. 南太湖 6 种典型鱼类中全氟化合物的分布特征及其健康风险[J]. *环境科学学报*, 2024, 44(4): 390–400.
WEI ZH, ZHOU DR, HAO GJ, *et al.* Distribution characteristics of perfluorinated compounds in six typical fish species from south Taihu lake and their health risks [J]. *Acta Sci Circumst*, 2024, 44(4): 390–400.
- [25] TANG YX, BAI YM, LIU LL, *et al.* Simultaneous determination of 21 perfluorinated compounds in animal-derived food by UPLC-MS/MS [J]. *Food Mach*, 2023, 39(7): 29–39.
- [26] MANCINI FR, CANO-SANCHO G, GAMBARETTI J, *et al.* Perfluorinated alkylated substances serum concentration and breast cancer risk: Evidence from anested case-control study in the French E3N cohort [J]. *Int J Cancer*, 2020, 146(4): 917–928.
- [27] TSAI MS, CHANG SH, KUO WH, *et al.* A casecontrol study of perfluoroalkyl substances and the risk of breast cancer in taiwanese women [J]. *Environ Int*, 2020, 142(C): 105850.
- [28] SHEARER JJ, CALLAHAN CL, CALAFAT AM, *et al.* Serum concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances and risk of renal cell carcinoma [J]. *J Natl Cancer I*, 2020, 113(5): 580–587.
- [29] ANON. Toxicology and carcinogenesis studies of perfluorooctanoic acid administered in feed to Sprague Dawley (Hsd: Sprague Dawley SD) rats [J]. *Natl Toxicol Program Technol Rep Ser*, 2020. DOI: 10.22427/NTP-TR-598
- [30] ZHANG Y, ZHANG L, BAO J, *et al.* Perfluorooctanoic acid exposure in early pregnancy induces oxidative stress in mice uterus and liver [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2021, 28(46): 66355–66365.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



张娇娇, 硕士, 中级工程师, 主要研究方向为食品检测。
E-mail: 739630798@qq.com



李璐涵, 主要研究方向为食品检测。
E-mail: 980102418@qq.com



许育民, 高级工程师, 主要研究方向为食品生产。
E-mail: 254810839@qq.com