

通过一项实验室间研究评价鱼肉中全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)分析的完整工作流程的方法性能

Stuart Adams, Kari L. Organtini, Hannah Willmer, David Gould, Joanne Williams, Peter Hancock

Waters Corporation

这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

摘要

沃特世™之前开发出一种测定鱼、肉、可食用内脏和鸡蛋等复杂食品中全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)的方法，该方法需要进行全面的样品提取和净化步骤。本应用简报证明实验室间研究能够成功评价该方法的性能。该方法采用碱提法提取样品，使用Oasis™ WAX PFAS分析SPE小柱进行样品净化，并使用ACQUITY™ UPLC™系统搭配PFAS分析方法包、Isolator色谱柱和Xevo™ TQ-XS串联四极杆质谱仪进行测定。将含有PFHxS、PFOS、PFOA和PFNA的鱼肉参比样品与含有天然PFAS化合物和同位素标记类似物的标准溶液一起送至七个沃特世实验室。经测定，对于上述四种PFAS分析物，该方法的正确度在102%~121%范围内。实验室内重复性<20%，实验室间重现性≤30%。

优势

- 本实验室间研究表明，采用一种提取方法结合选择性净化处理，即可从单独制备的质控品中获得准确的PFAS分析结果
- 所用方法的分析灵敏度高，可测定亚μg/Kg水平的PFAS，适用于监测PFAS含量是否符合法规限值，并提供风

简介

鉴于大众越来越关注全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)对人类健康的长期影响，全球许多机构一直在研究食品中存在的PFAS。欧洲食品安全局(EFSA)发布的一份报告指出，在2007~2018年间的研究中发现，食用鱼肉等食品是导致人类PFAS暴露的主要原因¹。近年来，欧盟委员会(EU) 2022/1431号法规建议(European Commission in Commission Recommendation (EU) 2022/1431)增加了对一系列食品中PFAS监测和指示水平的建议，鱼肉和陆生动物肉的方法LOQ为0.1 µg/Kg²。欧盟委员会(EU) 2022/1428号实施条例(Commission Implementing Regulation (EU) 2022/1428)详细说明了要求的方法性能，欧盟参考实验室关于饲料和食品中卤代持久性有机污染物的法规(European Union Reference Laboratory for halogenated Persistent Organic Pollutants in Feed and Food, EURL-POPs)发布了相关的详细信息，并在方法要求中列出了PFHxS、PFOS、PFOA和PFNA作为主要化合物^{3,4}。该指导文件的方法中指出鱼肉的LOQ为0.1 µg/Kg。我们之前报告过此分析的方法性能，证明在鱼肉和其他动物肉中，上述四种主要PFAS化合物和26种其他PFAS相关化合物均符合要求的LOQ规定⁵。

本研究根据EURL-POPs规定的标准，使用实验室间研究的结果评估了方法性能。简单来讲，该方法先使用碱性甲醇提取样品，然后使用Oasis WAX PFAS分析SPE小柱进行样品净化，再用ACQUITY BEH C₁₈色谱柱在搭配Xevo TQ-XS串联四极杆质谱仪的ACQUITY UPLC I-Class PLUS系统上进行测定。各实验室共分析了30种PFAS分析物（见附录I），对于FAPAS鱼肉质控品中有指定值的PFAS（PFHxS、PFOS、PFOA和PFNA），本文报告了相关数据。

结果与讨论

本研究向七个实验室（2个位于美国，3个位于英国，1个位于德国，1个位于新加坡）提供了以下各项：

- 分析方案，包括目标分析物和内标列表、仪器配置、方法和要使用的参数，以及指导文件和分析批序列。此方案来自之前发布的应用⁵。
- FAPAS鱼肉质控品(T0696QC)和FAPAS鱼肉空白样品(T0696b)。
- 天然和同位素标记的PFAS储备液（购自Wellington Laboratories）。

每个实验室都成功实施了色谱法，使极性最强的PFAS保留了足够长的时间，在整个过程中色谱峰形状呈高斯外形且保留时间稳定。参与实验室均达到之前发布的应用纪要中报告的方法LOD，由此证明了方法的灵敏度⁵。从色谱图可以看出（图1），该方法能够以足够高的信噪比轻松检测FAPAS鱼肉质控品中的PFAS。

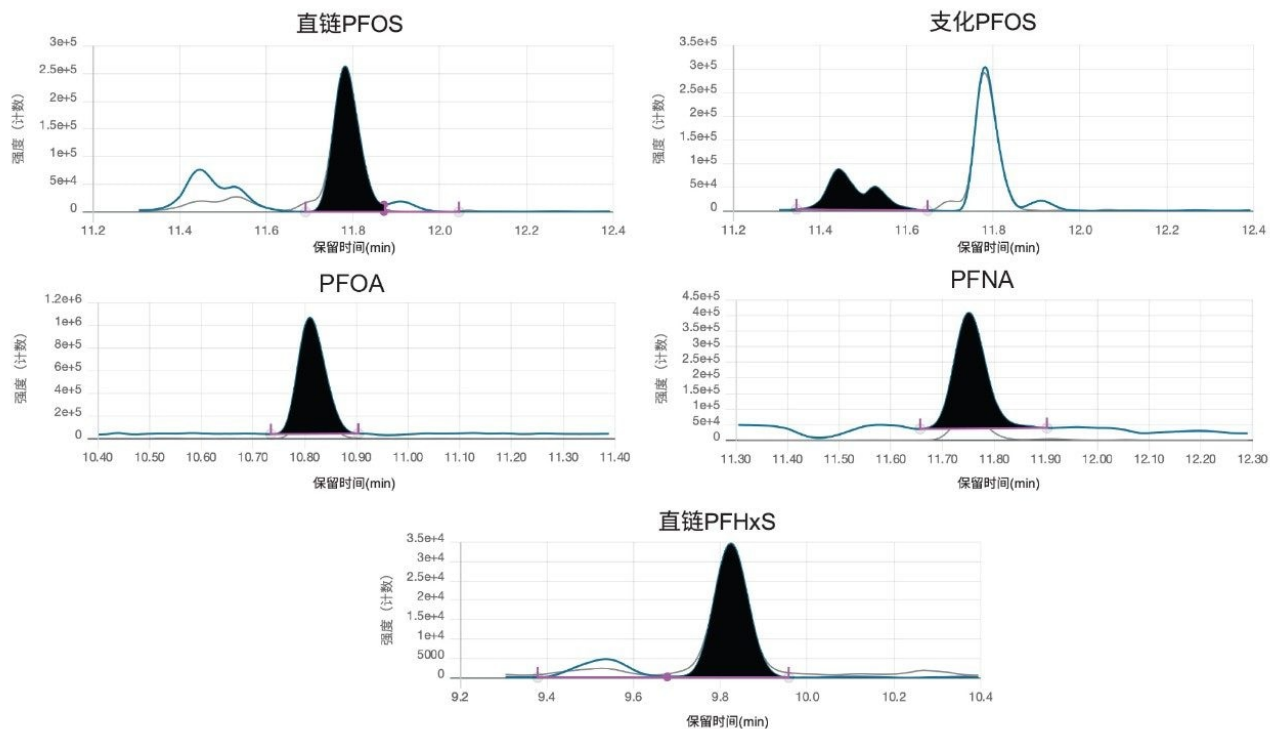


图1.FAPAS鱼肉质控品中PFHxS (0.58 $\mu\text{g}/\text{Kg}$)、PFOS（直链与支化, 4.55 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ ）、PFOA (1.47 $\mu\text{g}/\text{Kg}$)和PFNA (0.53 $\mu\text{g}/\text{Kg}$)定量的色谱图，括号中为指定浓度。

使用的校正方法如之前的应用纪要中所述：使用溶剂校正标样（含天然和标记的PFAS分析物）在合适的浓度范围内对样品提取物进行分段校正。四种PFAS分析物的校正曲线有时为二次曲线，有时为线性曲线，大多数实验室测得的 r^2 值均大于0.99，残差在 $\pm 20\%$ 范围内。图2所示为实验室7分析FAPAS鱼肉质控品中所含PFHxS、PFOS、PFOA和PFNA分析物得到的校正曲线。

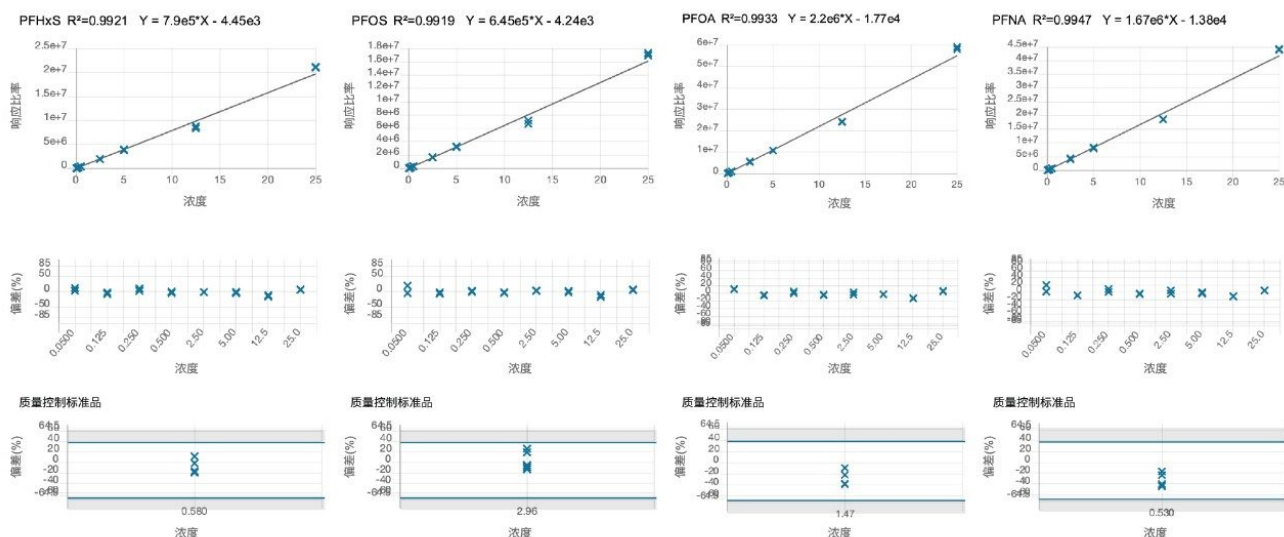


图2.PFHxS、PFOS（直链）、PFOA和PFNA ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)的校正曲线

这些实验室在定量分析FAPAS鱼肉质控品中的四种PFAS分析物方面获得了良好的准确度（表1），但实验室3除外，该实验室的所有结果均超出四种PFAS分析物的上限值范围，表明存在系统误差。为真实反映预期的方法性能，在计算整体方法性能时纳入了实验室3的结果（表1和图3）。四种PFAS分析物（有指定值）的正确度在102%~121%之间，每个实验室内的重复性值(RSD_r)在12%~16%之间，实验室间的重现性值(RSD_{RL})在25%~30%之间。对于所有实验室，FAPAS鱼肉质控品分析的离子丰度比和保留时间都通过了EURL-POPs PFAS分析指导文件中规定的标准。在FAPAS鱼肉空白样品(T0696b)中未检出PFHxS、PFOS、PFOA和PFNA残留。

T0696QC	PFHxS	PFOS	PFOA	PFNA
内标	¹³ C ₃ -PFHxS	¹³ C ₈ -PFOS	¹³ C ₈ -PFOA	¹³ C ₉ -PFNA
指定值 (µg/kg)	0.58	4.55	1.47	0.53
平均实测值 (µg/kg)	0.61	5.04	1.78	0.54
[z]≤2时的可接受范围 (µg/kg)	0.325-0835	2.55-6.56	0.83-2.12	0.297-0.763
实测值范围 (µg/kg)	0.39-0.94	3.09-7.68	1.03-2.59	0.25-0.85
正确度 (%)	106	111	121	102
实验室内重复性 (%RSD _r)	12	13	12	16
实验室间重现性 (%RSD _{RL})	28	25	26	30

表1.7个参与实验室分析FPAS质控品T0696QC的结果

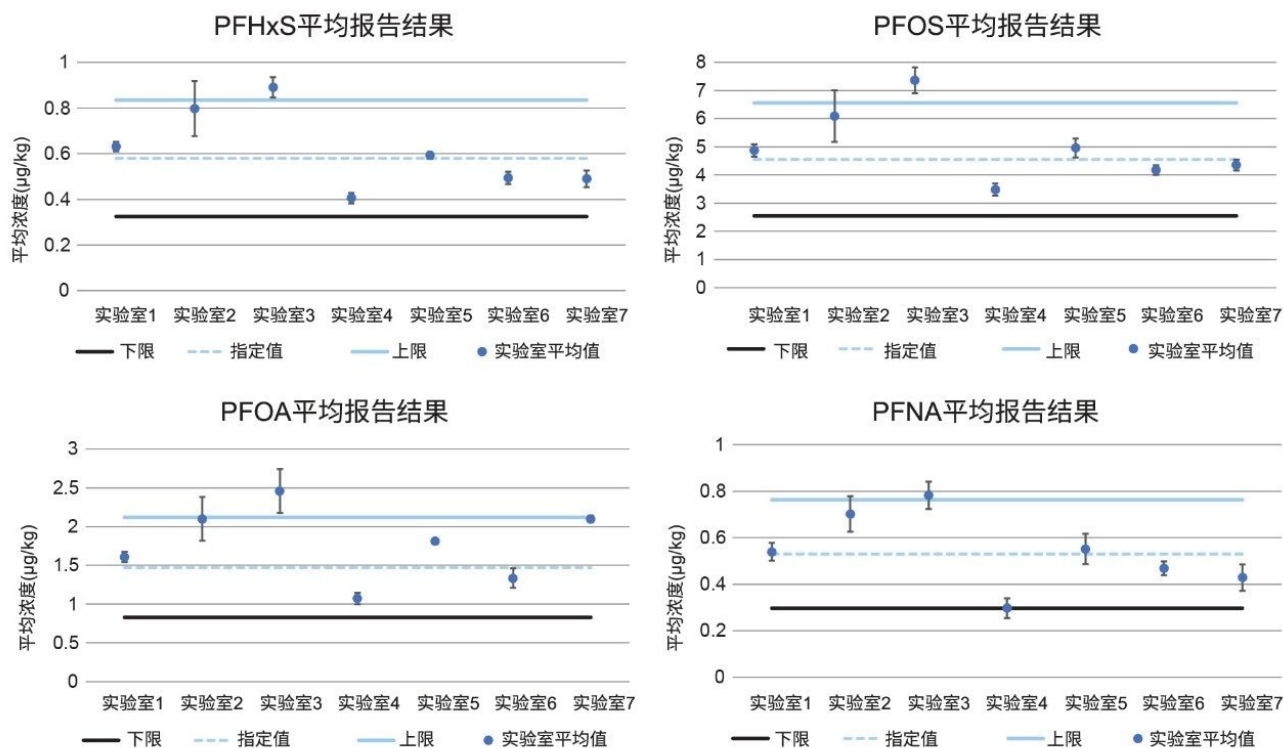


图3.7个参与实验室分析FPAS鱼肉质控品T0696QC的结果

结论

这项实验室间研究评价了该方法测定鱼肉组织中PFOA、PFNA、PFHxS和PFOS的性能。每个实验室均按照PFAS方法包安装指南成功实施了该方法（包括安装ACQUITY UPLC PFAS方法包），并证实它能提供良好的方法性能和灵敏度。参与实验室在测定FAPAS质控品中的四种PFAS分析物方面均获得了良好的准确度。PFHxS、PFOS、PFOA和PFNA的正确率在102%~121%之间，每个实验室内的重复性值均<20%，实验室之间的重现性值≤30%。本研究证实，沃特世之前发布的应用适用于评估鱼肉中的PFAS污染以及食品中PFAS含量受到更严格监管时的合规测试⁵。

参考资料

1. Schrenk D, Bignami M, *et al.* EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (EFSA CONTAM Panel), Risk to Human Health Related to the Presence of Perfluoroalkyl Substances in Food. *EFSA J* 2020;18(9).
2. Commission Recommendation (EU) 2022/1431 of 24 August on the monitoring of perfluoroalkyl substances in food, *Official Journal of the European Union*, L 221, 65, 105–109.
3. Commission Implementing Regulation (EU) 2022/1428 of 24 August 2022 laying down methods of sampling and analysis for the control of perfluoroalkyl substances in certain foodstuffs, *Official Journal of the European Union*, L 221, 65, 66–73.
4. EURL for halogenated POPs in feed and food (2022): Guidance Document on Analytical Parameters for the Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food and Feed, version 1.2 of 11 May 2022. 在线获取: https://eurl-pops.eu/core-working-groups#_pfas <https://eurl-pops.eu/core-working-groups#_pfas> .
5. Orantini K, Hird S, Adams S, Jandova R, 高灵敏度分析鱼、肉、可食用内脏和鸡蛋中全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)的完整工作流程. 沃特世应用纪要, [720007482ZH](#), 2022.

附录I

化合物	PFAS组	内标	内标的种类
PFBA	羧酸盐	¹³ C-PFBA	
PFPeA	羧酸盐	¹³ C ₅ -PFPeA	
PFHxA	羧酸盐	¹³ C ₅ -PFHxA	
PFHpA	羧酸盐	¹³ C ₄ -PFHpA	
PFOA	羧酸盐	¹³ C ₈ -PFOA	
PFNA	羧酸盐	¹³ C ₉ -PFNA	
PFDA	羧酸盐	¹³ C ₆ -PFDA	
PFUnDA	羧酸盐	¹³ C ₇ -PFUnDA	
PFDoDA	羧酸盐	¹³ C-PFDoDA	
PFTriDA	羧酸盐	¹³ C-PFTriDA	
PFTreDA	羧酸盐	¹³ C ₂ -PFTreDA	
PFBS	磺酸盐	¹³ C ₃ -PFBS	
PFPeS	磺酸盐	¹³ C ₃ -PFHxS	
PFHxS	磺酸盐	¹³ C ₃ -PFHxS	
PFHpS	磺酸盐	¹³ C ₆ -PFOS	
PFOS	磺酸盐	¹³ C ₈ -PFOS	
PFNS	磺酸盐	¹³ C ₈ -PFOS	
PFDS	磺酸盐	¹³ C ₆ -PFOS	
GenX (HFPO-DA)	醚基	¹³ C ₃ -GenX	
ADONA	醚基	¹³ C ₃ -GenX	
9Cl-PF3ONS	醚基	¹³ C ₆ -PFOS	
11Cl-PF3OUdS	醚基	¹³ C ₆ -PFOS	
4:2 FTS	母离子	¹³ C ₂ -4:2 FTS	
6:2 FTS	母离子	¹³ C ₂ -6:2 FTS	
8:2 FTS	母离子	¹³ C ₂ -8:2 FTS	
FBSA	母离子	¹³ C ₈ -FOSA	
FHxSA	母离子	¹³ C ₈ -FOSA	
FOSA	母离子	¹³ C ₈ -FOSA	
N-MeFOSAA	母离子	D ₃ -N-MeFOSAA	
N-EtFOSAA	母离子	D ₅ -N-EtFOSAA	
¹³ C ₃ -PFBA	-	¹³ C ₂ -PFOA	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₅ -PFPeA	-	¹³ C ₂ -PFOA	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₅ -PFHxA	-	¹³ C ₂ -PFOA	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₄ -PFHpA	-	¹³ C ₂ -PFOA	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₉ -PFOA	-	¹³ C ₂ -PFOA	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₉ -PFNA	-	¹³ C ₂ -PFOA	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₆ -PFDA	-	¹³ C-PFDA	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₇ -PFUnDA	-	¹³ C-PFDA	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C-PFDoDA	-	¹³ C-PFDA	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₂ -PFTreDA	-	¹³ C-PFDA	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₃ -PFBS	-	¹³ C-PFOS	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₃ -PFHxS	-	¹³ C-PFOS	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₈ -PFOS	-	¹³ C-PFOS	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₈ -FOSA	-	¹³ C ₂ -PFOA	提取(MPFAC-24ES)
D ₅ -N-EtFOSAA	-	¹³ C ₂ -PFOA	提取(MPFAC-24ES)
D ₃ -N-MeFOSAA	-	¹³ C ₂ -PFOA	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₂ -4:2 FTS	-	¹³ C-PFOS	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₂ -6:2 FTS	-	¹³ C-PFOS	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₂ -8:2 FTS	-	¹³ C-PFOS	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₃ -GenX	-	¹³ C ₂ -PFOA	提取(MPFAC-24ES)
¹³ C ₂ -PFOA	-	-	进样 (MPFAC-C-IS)
¹³ C-PFOS	-	-	进样 (MPFAC-C-IS)
¹³ C-PFDA	-	-	进样 (MPFAC-C-IS)

特色产品

Xevo TQ-XS三重四极杆质谱仪 <<https://www.waters.com/134889751>>

ACQUITY UPLC I-Class PLUS系统 <<https://www.waters.com/134613317>>

720007830ZH, 2022年12月

© 2023 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [网站地图](#) [招聘](#) [Cookie](#) [Cookie设置](#)

[沪ICP备06003546号-2](#) [京公网安备 31011502007476号](#)