

doi: 10.12452/j.fxcxb.26070601

改进 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法 测定调味品中 11 种全氟化合物

陈威¹, 刘智钧², 杨黎忠³, 黄惠娟^{2,4}, 林丽云⁴, 李欣^{2*}

(1. 广东省粮食科学研究所有限公司, 广东 广州 510050; 2. 广东科贸职业学院 食品学院, 广东 广州 510430; 3. 前研应用(广州)科技有限公司, 广东 广州 510600; 4. 韩山师范学院 生命科学与食品工程学院, 广东 潮州 521041)

摘要: 本研究基于改进 QuEChERS 前处理结合超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS), 建立了同时测定调味品中 11 种全氟化合物 (PFCs) 的分析方法。经前处理净化方案优化, 确定以十八烷基键合硅胶 (C18)、N-丙基乙二胺 (PSA) 及石墨化碳黑 (GCB) 组合净化吸附剂, ESI⁻ 模式下多反应监测 (MRM) 定性定量。11 种 PFCs 在 0.01 $\mu\text{g/L}$ ~ 10 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好 ($R^2 \geq 0.99$), 检出限为 0.003 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 0.01 $\mu\text{g/kg}$, 5 种调味品基质 3 个加标水平下平均回收率 78.8% ~ 115.5%, 相对标准偏差为 1.9% ~ 14.6%。该方法简便灵敏、重现性好, 适用于基质复杂的调味品中多种 PFCs 的痕量检测。市售鱼露、虾油、虾酱、酱油及蚝油样品中均检出全氟辛酸 (PFOA), 浓度范围为 0.012 $\mu\text{g/kg}$ ~ 0.068 $\mu\text{g/kg}$; 虾酱中检出全氟辛烷磺酸 (PFOS) 含量为 0.015 $\mu\text{g/kg}$ ~ 0.096 $\mu\text{g/kg}$; 酱油中检出全氟己酸 (PFHxA) 含量为 0.165 $\mu\text{g/kg}$ ~ 0.243 $\mu\text{g/kg}$, 其污染可能与原料种类、加工方式和包装材料迁移相关, 应加强监测和评估。

关键词: 全氟化合物; 超高效液相色谱-串联质谱; QuEChERS; 调味品

中图分类号: O657.7; R155.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-10

Determination of 11 Perfluorinated Compounds in Seasonings by Improved QuEChERS Combined with Ultra-high Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

CHEN Wei¹, LIU Zhi-jun², YANG Li-zhong³, HUANG Hui-juan^{2,4}, LIN Li-yun⁴, LI Xin^{2*}

(1. Guangdong Grain Science Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510050, China; 2. School of Food, Guangdong Polytechnic of Science and Trade, Guangzhou 510430, China; 3. Prequest Application Technology (Guangzhou) Co., Ltd., Guangzhou 510600, China; 4. School of Life Sciences and Food Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China)

Abstract: An analytical method based on improved QuEChERS pretreatment coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was developed for the simultaneous determination of 11 perfluorinated compounds (PFCs) in seasonings. After systematic optimization of the purification conditions, a combination of octadecylsilane bonded silica (C18), primary secondary amine (PSA), and graphitized carbon black (GCB) was selected as the purification adsorbents. Qualitative and quantitative analysis was performed in electrospray negative ionization mode (ESI⁻) using multiple reaction monitoring (MRM). Good linearity was achieved for all 11 PFCs in the range of 0.02 $\mu\text{g/L}$ - 10 $\mu\text{g/L}$ ($R^2 \geq 0.99$), with limits of detection of 0.003 $\mu\text{g/kg}$ and limits of quantification of 0.01 $\mu\text{g/kg}$. The average recoveries at three spiked levels across five seasoning matrices ranged from 78.8% to 115.5%, with relative standard deviations of 1.9% - 14.6%. The proposed method is simple, sensitive, and reproducible, suitable for the trace determination of multiple PFCs in seasonings with complex matrices. Analysis of commercially available fish sauce, shrimp oil, shrimp paste, soy sauce, and oyster sauce showed detectable levels of perfluorooctanoic acid (PFOA) in all samples, with concentrations

收稿日期: 2026-07-06; 修回日期: 2026-09-02

基金项目: 职业教育服务强国建设产教融合项目-食品工业特色产区产业高技能人才培养项目 (CJR16-8)

* 通讯作者: 李欣, 博士, 教授, 研究方向: 食品质量安全, E-mail: lyx08@126.com

网络首发日期: XXXX-XX-XX

ranging from 0.012 $\mu\text{g/kg}$ to 0.068 $\mu\text{g/kg}$. Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) was detected in shrimp paste at concentrations of 0.015 $\mu\text{g/kg}$ - 0.096 $\mu\text{g/kg}$, and PFHxA was detected in soy sauce at concentrations of 0.165 $\mu\text{g/kg}$ - 0.243 $\mu\text{g/kg}$. The contamination may be related to raw material types, processing methods, and packaging material migration, indicating that monitoring and assessment should be strengthened.

Key words: perfluorinated compounds; UPLC-MS/MS; QuEChERS; seasonings

全氟化合物 (Perfluorinated Compounds, PFCs) 广泛应用于日常消费品和工业产品中, 具有独特的疏水疏油性, 但其在环境中难以降解、在生物体内蓄积并有潜在的毒性^[1-2]。研究发现, PFCs 通过多种途径进入食物链, 如受污染的环境、食品加工环节及包装材料迁移等^[3-4], 食物摄入是人类暴露于 PFCs 的主要途径。

我国居民膳食中调味品 (如酱油、蚝油、鱼露等) 消费量较大, 其原料多样、生产工艺复杂, 可能存在 PFCs 污染风险。该类产品基质复杂, 含高盐、高蛋白和高色素等, 对 PFCs 污染分析提出了严峻挑战。因此, 有效的样品前处理和高选择性的检测技术是准确测定 PFCs 的关键^[5-6]。当前, PFCs 样品前处理方法有液液萃取法、超声萃取法、索氏抽提法、固相萃取法、超临界萃取法以及 QuEChERS 法等^[3], 其中, QuEChERS 因其操作简便、快速、成本低等特点被广泛研究改进。QuEChERS 方法中, 常用的吸附填料包括 N-丙基乙二胺 (Primary secondary amine, PSA)、十八烷基键合硅胶 (Octadecylsilane, C18) 以及石墨化碳黑 (Graphitized carbon black, GCB), 用于去除基质中的有机酸、脂类及色素等干扰物。样品中 PFCs 的提取净化效果受吸附填料的种类和比例影响, 筛选和优化吸附填料则是准确测定 PFCs 的研究重点。现有的 PFCs 分析方法包括气相色谱 (GC) 法、液相色谱 (LC) 法、气相色谱-串联质谱法 (GC-MS/MS)、超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 法以及高分辨率质谱 (HRMS) 法等^[7-8]。大多数 PFCs 极性较强、沸点高且在紫外区无显著吸收, 因此 LC-MS 联用是首选分析技术, 其中, HRMS 适用于痕量 PFCs 的非靶向筛选^[9]; 而 UPLC-MS/MS 法因其灵敏度高、选择性强和抗干扰等特点, 已成为复杂基质中痕量 PFCs 定量检测的主要方法^[10]。

大量研究报道了水、土壤及部分动物源性食品基质 (如肉制品、乳制品) 中 PFCs 检测及污染情况^[11-14], 但是对于调味品这一特殊基质, 尚缺乏系统性的研究, 尤其是同时适用于不同物理性状 (液态、粘稠、固态) 调味品样品, 并能有效消除明显基质效应的通用型分析方法, 仍需进一步研究^[15]。本研究旨在建立一种基于 UPLC-MS/MS 技术, 同时测定调味品中 11 种典型 PFCs 的分析方法。针对不同基质的特性, 优化样品前处理步骤, 降低基质干扰; 同时优化色谱分离与质谱检测参数, 获得良好分离检测效果。本研究将为基质复杂的调味品中 PFCs 的精准监测与风险评估提供技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

高速台式离心机 (湖南湘仪实验室仪器开发有限公司, 型号 G16-WS), 多功能混匀仪 (群安科学仪器 (浙江) 有限公司, 型号 VM500S), 涡旋混匀仪 (广州澳蓝仪器设备有限公司, 型号 VORTEX1), 超声波清洗机 (深圳市春霖清洗设备有限公司, 型号 CR-030S), 电子分析天平 (上海力辰邦西仪器科技有限公司, 型号 FA1004), 三重四极杆质谱仪 (美国 SCIEX 公司, 型号 API 4000), 超高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司, 型号 ACQUITY UPLC), TPFC100 全氟化合物色谱本底捕集系统 (前研应用 (广州) 科技有限公司)。

1.2 试剂、标准品与材料

11 种 PFCs 混合标准品: 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)、全氟己基磺酸 (Perfluorohexanesulfonic acid, PFHxS)、全氟庚基磺酸 (Perfluoroheptanesulfonic acid, PFHpS)、全氟辛烷磺酸 (Perfluorooctanesulfonic acid, PFOS)、全氟丁烷磺酸 (Perfluorobutanesulfonic acid, PFBS) (质量浓度 5 $\mu\text{g/mL}$, 坛墨质检科技股份有限公司)。

10种PFCs同位素内标混合标准溶液: $^{13}\text{C}_4$ -PFBA、 $^{13}\text{C}_5$ -PFPeA、 $^{13}\text{C}_5$ -PFHxA、 $^{13}\text{C}_4$ -PFHpA、 $^{13}\text{C}_8$ -PFOA、 $^{13}\text{C}_9$ -PFNA、 $^{13}\text{C}_6$ -PFDA、 $^{13}\text{C}_3$ -PFBS、 $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS、 $^{13}\text{C}_8$ -PFOS(质量浓度2 $\mu\text{g/mL}$,溶于甲醇,曼哈格(上海)生物科技有限公司)。

甲酸(优级纯,94%)、乙酸铵(色谱级 $\geq 99.0\%$)、氯化钠(优级纯,99.5%),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇(色谱级,99.9%)、乙腈购自赛默飞世尔科技(中国)有限公司;十八烷基键合硅胶(Octadecylsilane, C18)、N-丙基乙二胺(Primary secondary amine, PSA)、石墨化碳黑(Graphitized carbon black, GCB),购自前研应用(广州)科技有限公司;Shim-pack GIST C18色谱柱(150 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 1.7 μm),购自岛津企业管理(中国)有限公司。

5 mmol/L乙酸铵溶液配制:称取0.3854 g乙酸铵溶于1 L纯水中,混匀,现配现用。

2%的甲酸-乙腈(V/V)溶液配制:取20 mL甲酸于乙腈中,定容至1 L,混匀,现配现用。

调味品样品24份购自当地超市,分别为鱼露3份(YL01、YL02、YL03)、虾油3份(XY01、XY02、XY03)、虾酱5份(XJ01、XJ02、XJ03、XJ04、XJ05)、蚝油6份(HY01、HY02、HY03、HY04、HY05、HY06)、酱油7份(JY01、JY02、JY03、JY04、JY05、JY06、JY07)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制 准确移取11种PFCs混合标准品,使用甲醇进行稀释并定容,配制得到质量浓度为100 $\mu\text{g/L}$ 的标准中间液, -18°C 保存备用。

准确移取125 μL 混合同位素内标溶液(2 $\mu\text{g/mL}$)于5 mL容量瓶中,采用甲醇稀释至刻度,配制得到质量浓度为50 $\mu\text{g/L}$ 10种PFCs混合同位素内标工作液。

采用甲醇-水(30:70, V/V)溶液进行逐级稀释,配制成浓度分别为0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作溶液,其中同位素内标的质量浓度均为0.5 $\mu\text{g/L}$ 。

1.3.2 样品前处理 参考文献^[15-17]中样品前处理方案,并针对调味品基质特点进行优化。对于流动性好、有机溶剂可直接渗透提取的鱼露、虾油、酱油样品,准确称取2 g待测样品于50 mL离心管中,加入10 μL 混合内标标准工作液(50 ng/mL);对于质地黏稠、不易直接被有机溶剂渗透提取的蚝油、虾酱样品,准确称取2 g待测样品于50 mL离心管中,加入10 μL 混合内标标准工作液(50 $\mu\text{g/L}$),再加入2 mL纯水涡旋分散均匀。向上述离心管中各加入10 mL体积分数为2%的甲酸-乙腈(V/V)溶液,涡旋振荡5 min混匀后,加入2 g氯化钠,继续涡旋振荡15 min,以5000 r/min离心5 min,收集所有上清液,转移至预先装填有50 mg PSA、150 mg C18和5 mg GCB的15 mL离心管中,涡旋振荡净化2 min,以10000 r/min离心5 min,收集上清液并转移至氮吹管中,于 40°C 下氮吹至近干,用甲醇-水(30:70, V/V)溶液复溶至1.0 mL,复溶液经0.22 μm 有机滤膜过滤后转移至进样小瓶,供UPLC-MS/MS测定。

1.3.3 仪器条件 本实验采用的超高效液相色谱仪已配置全氟化合物色谱本底捕集系统,用于分离色谱系统背景污染物,并消除干扰。色谱条件:Shim-pack GIST C18色谱柱(150 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 1.7 μm);柱温箱温度: 40°C ;流动相A为5 mmol/L乙酸铵,流动相B为乙腈;梯度洗脱程序:0~1 min, 95% A;1.0~3.5 min, 95%~50% A;3.5~4.0 min, 50%~10% A;4.0~6.0 min, 10% A;6.0~9.0 min, 95% A;流速:0.4 mL/min;进样体积:2 μL 。

质谱条件:电喷雾负离子模式(ESI^-);扫描方式:分段式多反应监测(MRM);离子源温度: 500°C ;离子化电压:-4500 V;气帘气(CUR):35 psi;雾化气(GS1):55 psi;辅助加热气(GS2):50 psi;碰撞气(CAD):6挡。

1.3.4 方法学考察 基质效应:采用1.3.1配制的混合标准工作溶液,按照1.3.3条件测定,绘制标准曲线。同时,选取5种不同基质样品(鱼露、虾油、虾酱、酱油和蚝油)按照1.3.2前处理后(不添加同位素内标溶液),采用空白基质溶液作为溶剂配制相同浓度范围的系列基质标准工作溶液,按照1.3.3条件测定,绘制标准曲线。通过比较基质标准曲线与溶剂标准曲线方程斜率的比值来判断基质效应的影响。

线性范围、检出限、定量限:分别对0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作系列溶液进行测定,以11种PFCs的质量浓度为横坐标,以目标化合物的峰面积与对应同位素内

标化化合物的峰面积的比值为纵坐标, 绘制标准工作曲线, 求线性方程和相关系数。向空白样品中添加低浓度混合标准工作溶液后进行分析, 分别以信噪比 (S/N) 为 3 和 10 计算各目标分析物的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。

回收率与精密度: 在鱼露、虾油、虾酱、酱油和蚝油等 5 种不同基质样品中添加 0.01、0.02、1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个浓度的混合标准工作液, 每个浓度 6 个平行, 前处理方法参照 1.3.2, 仪器条件参照 1.3.3, 同时做空白实验, 均扣除本底值后计算回收率及精密度。

1.4 数据处理与统计

数据处理与统计分析采用 Python 3.13 环境, 主要使用 pandas (3.0.3) 进行数据清洗与整理, numpy (2.4.6) 进行数值计算, scipy (1.17.1) 完成统计分析, matplotlib (3.11.0) 及 seaborn (0.13.2) 进行图表绘制。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

在 1.3.3 质谱条件下, 分别对 11 种 PFCs 的质谱参数进行了优化。首先在 Q1 全扫描模式下, 设定 m/z 50 ~ 600, 分别对各标准溶液进行全扫描, 获得各化合物的一级质谱图。全氟化合物在 ESI⁻ 模式下易失去质子形成 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 准分子离子峰, 将其选定为母离子; 随后在子离子扫描模式下, 对母离子施加不同碰撞能进行二级质谱扫描, 根据碎片离子丰度, 选择丰度最高的特征碎片离子作为定量离子对, 丰度次高的特征碎片离子作为定性离子对, 同时确定最佳碰撞能及去簇电压。经优化, 11 种 PFCs 和 10 种内标物的监测离子对、去簇电压及碰撞能量等 MRM 质谱参数设置见表 1。

表 1 11 种全氟化合物的保留时间及多反应监测 (MRM) 质谱参数
Table 1 Retention times and multiple reaction monitoring (MRM) parameters of 11 PFCs

Analyte	Retention time (min)	Precursor ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Declustering potential (V)	Collision energy (eV)	IS
PFBA	2.39	212.9	168.9*	-30	-14	¹³ C ₄ -PFBA
PFPeA	3.03	262.9	218.9*, 69	-28	-13, -52	¹³ C ₅ -PFPeA
PFHxA	3.53	312.9	268.8*, 118.9	-37	-13, -60	¹³ C ₅ -PFHxA
PFBS	3.68	298.9	80*, 99	-78	-60, -45	¹³ C ₃ -PFBS
PFHpA	3.97	363	319.1*, 169	-37	-15, -25	¹³ C ₄ -PFHpA
PFOA	4.34	413	369*, 169	-41	-15, -25	¹³ C ₈ -PFOA
PFHxS	4.47	399	80*, 99	-89	-69, -56	¹³ C ₃ -PFHxS
PFNA	4.53	463	418.9*, 218.9	-40	-16, -24	¹³ C ₉ -PFNA
PFHpS	4.61	449	80*, 99	-100	-80, -62	¹³ C ₃ -PFHpS
PFDA	4.65	513	469.1*, 268.9	-43	-16, -25	¹³ C ₆ -PFDA
PFOS	4.72	499	80*, 99	-108	-93, -67	¹³ C ₈ -PFOS
¹³ C ₄ -PFBA	2.39	217	172	-30	-14	
¹³ C ₅ -PFPeA	3.03	268	223	-28	-13	
¹³ C ₅ -PFHxA	3.53	318	273	-37	-13	
¹³ C ₃ -PFBS	3.68	302	99	-78	-45	
¹³ C ₄ -PFHpA	3.97	367	322	-37	-15	
¹³ C ₈ -PFOA	4.34	421	376	-41	-15	
¹³ C ₃ -PFHxS	4.47	402	80	-89	-69	
¹³ C ₉ -PFNA	4.53	472	427	-40	-16	
¹³ C ₆ -PFDA	4.65	519	474	-43	-16	
¹³ C ₈ -PFOS	4.72	507	80	-108	-93	

*quantitative ion

羧酸类 PFCs (PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA) 在 ESI⁻ 模式下均形成稳定的 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 母离子, 其二级质谱主要碎裂途径为脱羧 (丢失 CO₂), 产生特征碎片离子 m/z 168.9 (C₃F₇⁻)、218.9 (C₄F₉⁻) 及 268.9 (C₅F₁₁⁻); 磺酸类 PFCs (PFBS、PFHxS、PFHpS、PFOS) 的特征碎片离子为 m/z 80 (SO₃⁻) 和 m/z 99 (FSO₃⁻)。两类化合物的碎裂碰撞能差异明显, 羧酸类 CE 较低 (-13 ~ -16 eV), 磺酸类较高 (-60 ~ -93 eV), 后者需更大能量方可实现有效碎裂。保留时间随碳链长度增加而递增 (从 2.39 min (PFBA) 到 4.65 min (PFDA)), 符合反相色谱保留规律, 11 种目标物在 9

min 内完成全部出峰 (图 1)。该方法快速高效, 分离效果好, 满足高通量检测需求。

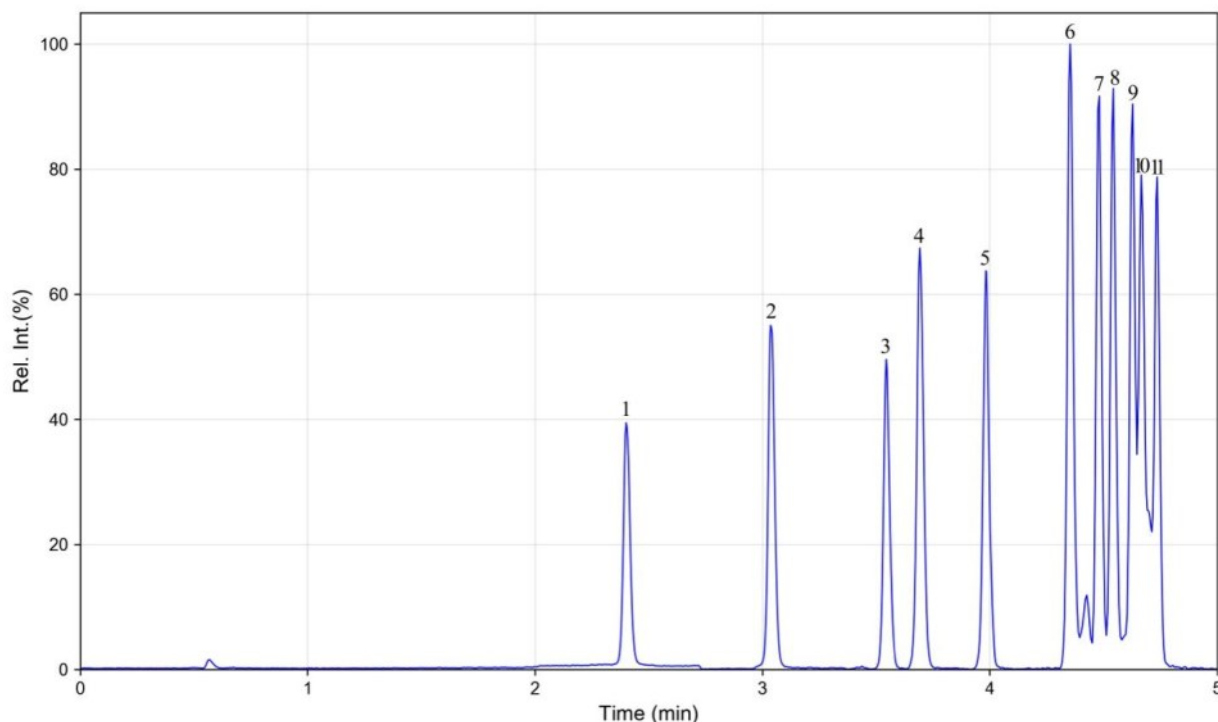


图 1 11 种全氟化合物的总离子流色谱图 (1-PFBA, 2-PFPeA, 3-PFHxA, 4-PFBS, 5-PFHpA, 6-PFOA, 7-PFHxS, 8-PFNA, 9-PFHpS, 10-PFDA, 11-PFOS)

Fig. 1 Total ion chromatogram of the 11 perfluorinated compounds (1-PFBA, 2-PFPeA, 3-PFHxA, 4-PFBS, 5-PFHpA, 6-PFOA, 7-PFHxS, 8-PFNA, 9-PFHpS, 10-PFDA, 11-PFOS)

2.2 前处理条件的选择

参考植物油、动物源性食品及其他食品基质中 PFCs 检验方法^[16-21], 本研究选用了体积分数为 2% 甲酸乙腈作为酸性提取溶液, 有利于溶出羧酸类与磺酸类 PFCs, 并且提取液中蛋白、多糖等共提物较少^[22]。针对液态与粘稠样品, 加入氯化钠进行盐析, 有机相与水相分层明显, 降低了基质对 PFCs 的包裹, 从而优化上清液的回收与净化效果。

已有研究表明, PSA 可吸附有机酸、糖类等极性成分, 添加适当的 PSA 能显著提升提取液净化效果, 从而改善目标物的回收率。C18 能去除长链脂肪酸、甘油三酯等脂类物质及脂溶性色素, 常用于高脂样品的净化处理。GCB 主要通过 $\pi-\pi$ 堆积作用吸附色素、甾醇等杂质^[19, 23]。样品经 2% 甲酸乙腈萃取后得到上清液待净化考察, 本文对上述 3 种净化材料进行了单一或多种组合净化效果的比较研究, 因样品中多类基质如虾油、虾酱、鱼露均含有油脂成分, 因此在净化方案的优化上, 首先选择单一净化材料 C18 用量进行优化, 选择了 50 mg、100 mg、150 mg 和 200 mg 等 4 种用量比较, 以目标化合物的峰面积响应作为考察因素, 在最优 C18 净化剂用量的基础上, 对 PSA 净化剂用量 (25 mg、50 mg、100 mg 和 150 mg) 进行优化。因酱油、虾酱等调味品基质中色素含量较高, 进一步通过添加 GCB 净化剂改进净化效果, 避免色素等杂质对色谱柱及仪器造成污染 (图 2)。

在 C18 用量优化实验中 (图 2 第一列), 固定 PSA 和 GCB 用量为 0, 考察 C18 添加量 (50~200 mg) 对峰面积的影响。结果表明, 随着 C18 用量从 50 mg 增加至 150 mg, 多数化合物的峰面积响应呈上升趋势, 这主要归因于 C18 对非极性干扰物的有效吸附, 减少了基质效应。然而, 当 C18 用量进一步增至 200 mg 时, 各化合物响应不再显著提升, 部分化合物甚至出现下降, 可能是因为过量的 C18 对目标分析物产生了非特异性吸附。因此, C18 最优用量确定为 150 mg。

固定 C18 用量为 150 mg, 考察 PSA 添加量 (25~150 mg) 的影响。图 2 第二列显示, PSA 用量从 25 mg 增至 50 mg 时, 多数 PFCs 的峰面积显著提升, 表明 PSA 可有效去除极性基质干扰。然而, 当 PSA 用量超过 50 mg 后, 峰面积响应趋于平稳甚至略有下降, 过量 PSA 可能导致目标物的损失。综合考虑,

PSA 最优用量为 50 mg。

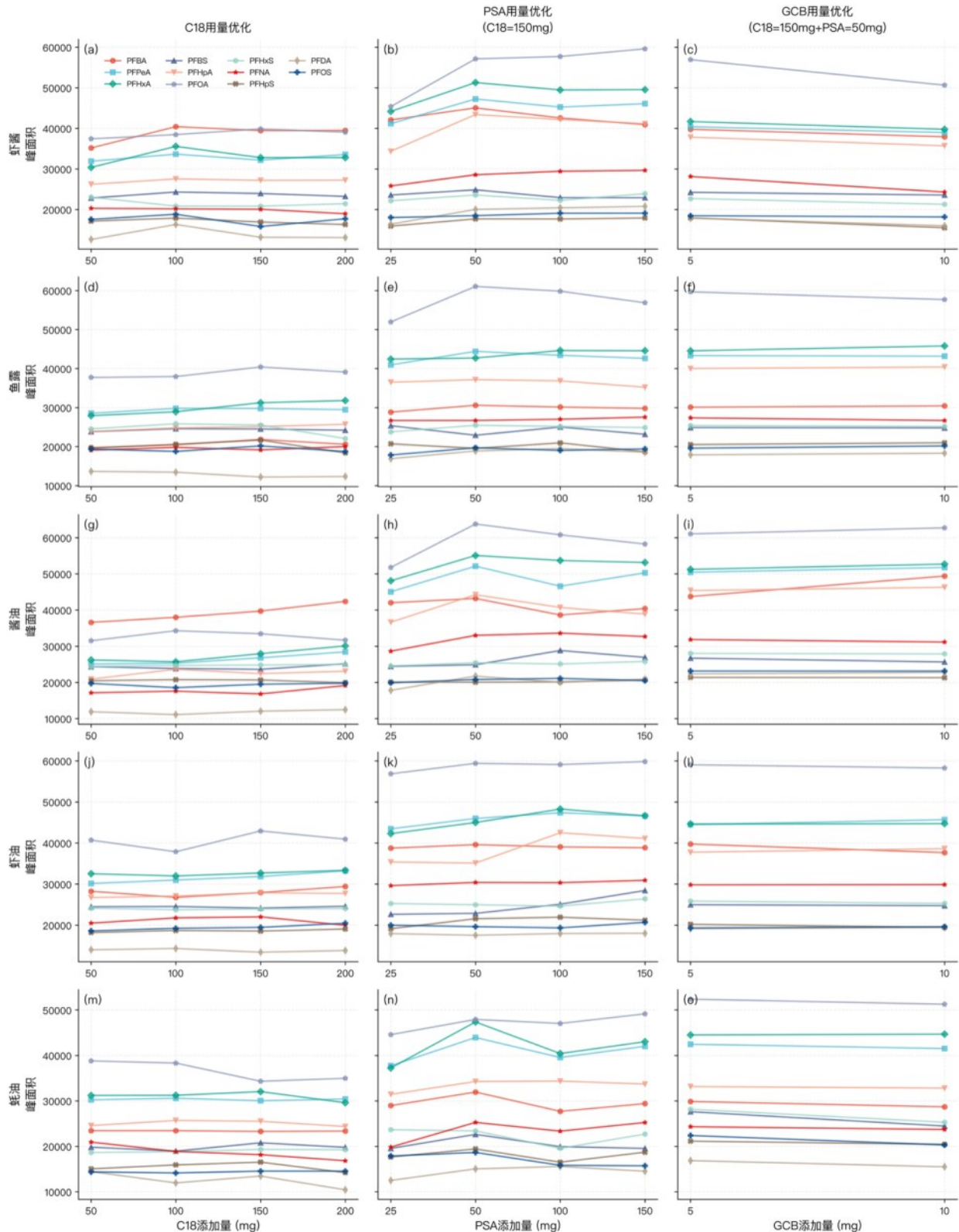


图2 不同基质中净化剂用量对11种全氟化合物峰面积的影响。(a) - (c) 虾酱；(d) - (f) 鱼露；(g) - (i) 酱油；(j) - (l) 虾油；(m) - (o) 蚝油。第一列：C18用量优化；第二列：PSA用量优化 (C18=150 mg)；第三列：GCB用量优化 (C18=150 mg+PSA=50 mg)

Fig. 2 Effect of sorbent dosage on peak areas of 11 PFCs in different matrices. (a) - (c) Shrimp paste; (d) - (f) Fish sauce; (g) - (i) Soy sauce; (j) - (l) Shrimp oil; (m) - (o) Oyster sauce. Column 1: Optimization of C18 dosage; Column 2: Optimization of PSA dosage (C18=150 mg); Column 3: Optimization of GCB dosage (C18=150 mg + PSA=50 mg).

固定 C18 为 150 mg、PSA 为 50 mg, 比较 GCB 5 mg 与 10 mg 的效果。图 2 第三列显示, 两种用量下各化合物峰面积无显著差异, 表明 GCB 主要用于去除色素等干扰物。配对 t 检验结果显示, 11 种 PFCs 在两种 GCB 用量下的峰面积均无显著差异 ($p > 0.05$), 为避免 GCB 对平面结构 PFCs 的过度吸附, 最终选择 GCB 用量为 5 mg。

综上所述, 本研究最终确定的 QuEChERS 净化方案为: C18 (150 mg) + PSA (50mg) + GCB (5 mg)。在该条件下, 11 种 PFCs 均获得较高的回收率和良好的峰形响应, 且各基质中的基质效应得到有效抑制。

2.3 方法学验证

2.3.1 基质效应 采用各个调味料基质匹配混合标准曲线的斜率与溶剂混合标准曲线的斜率的比值评价 11 种 PFCs 的基质效应 (ME), 用百分数表示。当 ME 为 80% ~ 120% 时, 认为基质效应可忽略; 当 ME 为 50% ~ 80% 或 120% ~ 150% 时, 认为存在中等强度的基质效应; 当 ME < 50% 或 > 150% 时, 则认为存在较强的基质效应^[23]。

本研究结果表明, 11 种 PFCs 的 ME 为 82.6% ~ 113.8% (表 2), 表明样品经净化后, 样品的基质效应可以忽略。为了更准确的定量分析, 本研究采用内标法定量, 可进一步降低基质效应对目标化合物定量分析的影响。因此, 本研究采用溶剂标准曲线定量分析。

2.3.2 线性范围、检出限、定量限 分别对 11 种 PFCs 质量浓度为 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作系列溶液进行测定, 以 11 种 PFCs 的质量浓度为横坐标, 以目标化合物的峰面积与对应同位素内标化合物的峰面积的比值为纵坐标, 绘制标准工作曲线。结果表明, 各化合物在该范围内均呈现良好的线性关系, 相关系数 R 均大于 0.99 (见表 2)。

采用信噪比法, 即向空白样品基质添加目标分析物, 定量离子通道信噪比为 10 时的添加浓度, 作为定量限浓度, 定量限的三分之一作为检出限。取酱油、虾油、蚝油、鱼露和虾酱等 5 种空白基质样品, 在定量限水平加标, 每个浓度水平独立检测至少 6 次, 计算信噪比, 并确定检出限和定量限, 本方法的检出限为 0.003 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 0.01 $\mu\text{g/kg}$ (见表 2)。该方法灵敏度满足国内外相关标准的检测要求^[20, 24], 其中 GB 5009.253-2016 的全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 的定量限分别为 0.01 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.1 $\mu\text{g/kg}$; 在欧盟食品安全局监管食品中海产品 (甲壳类和软体动物) PFOS、PFOA、PFNA 和 PFHxS 的目标定量限 (LOQ) $\leq 0.3 \mu\text{g/kg}$; 鱼肉及陆生动物肉 PFOS、PFOA、PFNA 和 PFHxS 的目标定量限 (LOQ) $\leq 0.1 \mu\text{g/kg}$ (Commission Recommendation (EU) 2022/1431)。

表 2 11 种全氟化合物的线性范围、相关系数、检出限、定量限和基质效应

Table 2 Linear range, correlation coefficient, limit of detection, limit of quantification, and matrix effect of 11 perfluorinated compounds

Analyte	Linear range ($\mu\text{g/L}$)	Correlation coefficient (R^2)	LOD ($\mu\text{g/kg}$)	LOQ ($\mu\text{g/kg}$)	ME range (%)
PFBA	0.02~10	0.996	0.003	0.01	82.6~89.8
PFPeA	0.02~10	0.998	0.003	0.01	83.3~88.2
PFHxA	0.02~10	0.998	0.003	0.01	82.8~93.7
PFBS	0.02~10	0.999	0.003	0.01	91.2~113.8
PFHpA	0.02~10	0.998	0.003	0.01	82.9~98.1
PFOA	0.02~10	0.998	0.003	0.01	85.2~104.8
PFHxS	0.02~10	0.999	0.003	0.01	93.5~109.0
PFNA	0.02~10	0.998	0.003	0.01	83.6~96.5
PFHpS	0.02~10	0.999	0.003	0.01	85.8~95.9
PFDA	0.02~10	0.998	0.003	0.01	83.7~112.3
PFOS	0.02~10	0.999	0.003	0.01	87.2~108.7

2.3.3 回收率与精密度 11 种 PFCs 在 5 种调味品基质中 3 个加标水平 (0.01、0.02、0.1 $\mu\text{g/kg}$) 下的回收率结果见图 3。总体上看, 各化合物的平均回收率在 78.8% ~ 115.5% 范围内, 处于可接受范围内^[20, 25]。各加标水平的相对标准偏差 (RSD) 约为 1.9% ~ 14.6%, 方法的精密度符合 GB/T 27404-2026 实验室质量控制规范 食品理化检测的要求^[26]。从基质差异来看, 酱油基质平均回收率最高 (101.0%), 虾酱最低 (95.1%), 与虾酱深色、高油脂的复杂基质特征相符; 从加标水平来看, 平均回收率随浓度升高略有上升 (0.01、0.02、0.1 $\mu\text{g/kg}$ 水平分别为 97.7%、98.6%、99.5%), 平均 RSD 则

随之降低 (7.7%、5.8%、5.2%), 表明方法在接近定量限的痕量水平下仍具有可靠的准确度与精密度。

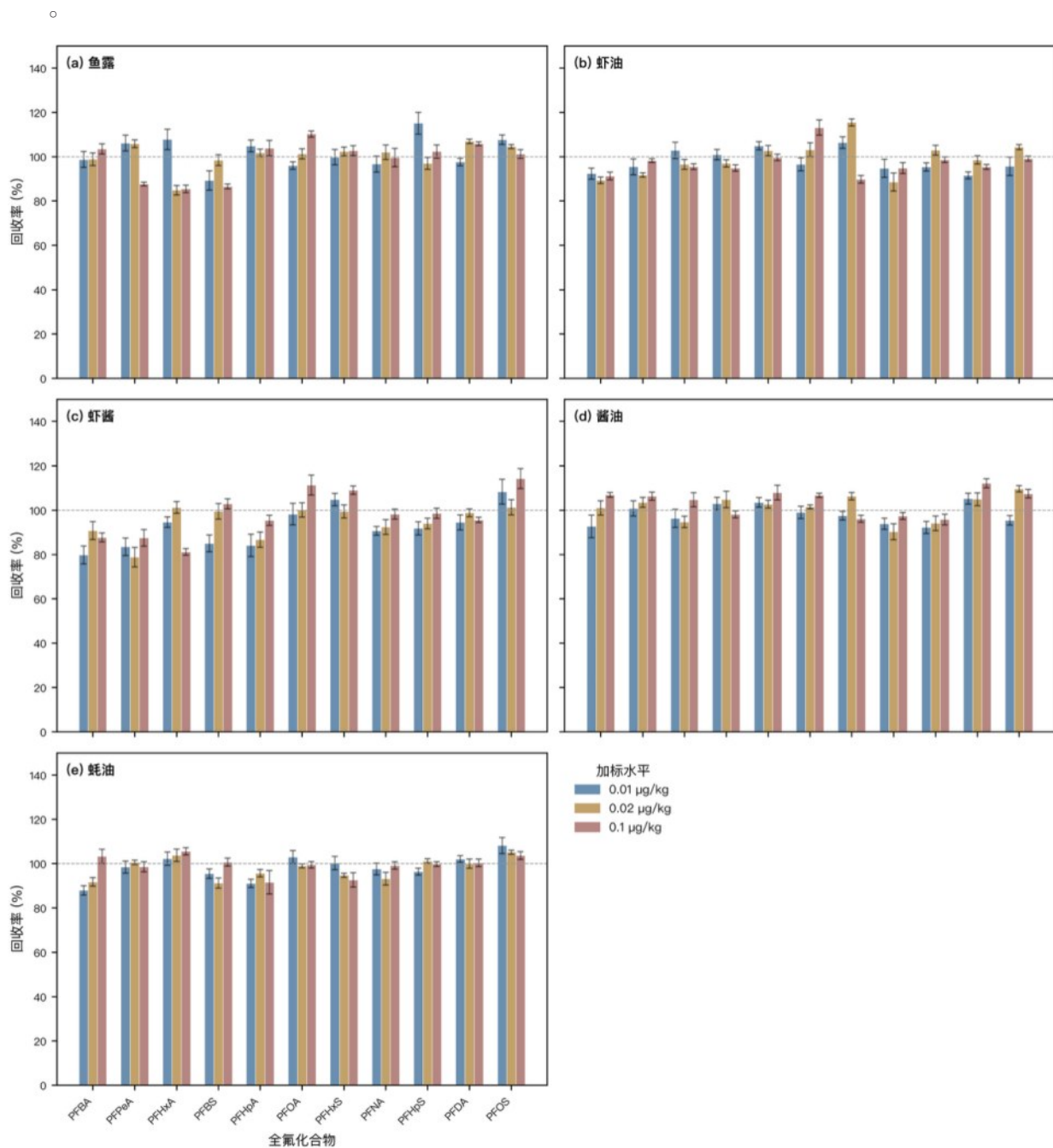


图3 不同加标水平下5种调味品基质中11种全氟化合物的加标回收率 (a. 鱼露; b. 虾油; c. 虾酱; d. 酱油; e. 蚝油, 误差棒表示标准差, $n=6$)

Fig. 3 Recoveries of 11 perfluorinated compounds in five seasoning matrices at three spiked levels (a. fish sauce; b. shrimp oil; c. shrimp paste; d. soy sauce; e. oyster sauce, error bars represent SD, $n=6$)

2.4 实际样品测定

利用本方法对市售酱油、蚝油、鱼露、虾酱、虾油等24份样品中11种PFCs含量进行测定, 结果显示所有样品均不同程度地检出了多种PFCs (表3)。其中, 典型的持久性有机污染物PFOA在15份样品中有检出, 检出率为62.5%, 浓度范围为0.012 µg/kg ~ 0.068 µg/kg。PFOS在虾酱样品中的含量较高, 浓度范围为0.015 µg/kg ~ 0.096 µg/kg。主要原因是: 调味品的水产原料鱼类、虾类和贝类等极易富集环境中的长链PFCs如PFOA和PFOS等^[27-28], 并且调味品在加工过程中因加工工艺、塑料容器的使用等影响进一步迁移了少量PFCs。PFHxA在酱油样品中的含量较高, 浓度范围在0.165 µg/kg ~ 0.243 µg/kg, 典型图谱见图4。大多数酱油通过植物源性原料发酵生产, 酱油中检出少量PFCs可能与

其原料、发酵工艺、发酵环境及包装材料中的 PFCs 迁移有关。尽管实际样品中 PFCs 的含量均未超出现有安全限量，但是 PFCs 在日常膳食中存在持续性暴露风险，应引起生产与监管部门关注。

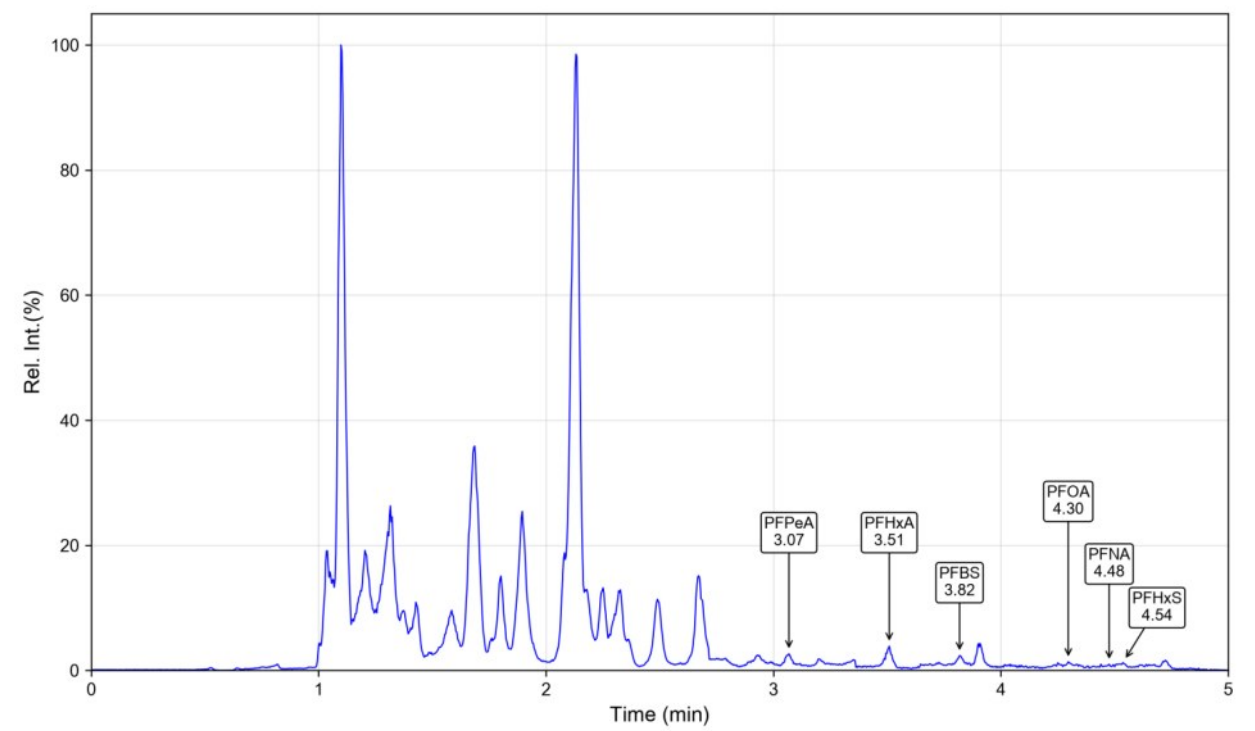


图4 酱油样品中全氟化合物的 HPLC-MS/MS 色谱图
Fig. 4 HPLC-MS/MS chromatogram of perfluorinated compounds in soy sauce sample

表3 11种全氟化合物在调味品中的含量
Table 3 Concentrations of 11 perfluorinated compounds in seasonings

化合物	样品 (μg/kg)				
	酱油	蚝油	鱼露	虾油	虾酱
PFBA	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
PFPeA	0.036 ~ 0.053	ND.	ND.	ND.	ND.
PFHxA	0.165 ~ 0.243	0.015 ~ 0.038	0.025 ~ 0.032	ND.	0.025 ~ 0.041
PFBS	<0.01	0.011 ~ 0.016	0.009 ~ 0.024	<0.01	ND.
PFHpA	ND.	0.016 ~ 0.037	0.015 ~ 0.023	0.014 ~ 0.033	ND.
PFOA	0.017 ~ 0.024	0.042 ~ 0.068	0.025 ~ 0.039	0.021 ~ 0.035	0.012 ~ 0.019
PFHxS	0.013 ~ 0.016	ND.	ND.	ND.	0.013 ~ 0.015
PFNA	0.012 ~ 0.028	ND.	0.012 ~ 0.020	0.015 ~ 0.025	0.020 ~ 0.056
PFHpS	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
PFDA	ND.	0.012 ~ 0.018	0.011 ~ 0.018	0.013 ~ 0.021	0.014 ~ 0.018
PFOS	ND.	ND.	ND.	ND.	0.015 ~ 0.096

ND. 表示未检出；酱油 7 份样品；蚝油 6 份样品；鱼露 3 份样品；虾油 3 份样品；虾酱 5 份样品。

3 结 论

本研究建立了基于改进 QuEChERS 前处理结合超高效液相色谱-串联质谱（UPLC-MS/MS）同时测定调味品中 11 种全氟化合物（PFCs）的分析方法。11 种 PFCs 在 0.02 μg/L ~ 10 μg/L 范围内线性良好 ($R^2 \geq 0.99$)，检出限为 0.003 μg/kg，定量限为 0.01 μg/kg，5 种调味品基质 3 个加标水平下平均回收率 78.8% ~ 115.5%，相对标准偏差为 1.9% ~ 14.6%。该方法操作简便，灵敏度、准确度与精密度均满足相关规范要求，适用性强，为基质复杂的调味品中 PFCs 污染风险监测提供了技术支撑。市售的 24 份调味品样品中均不同程度地检出 PFCs，其污染可能与原料种类、加工方式和包装材料迁移相关，应进一步加强调味品中 PFCs 污染水平监测和评估。

参考文献:

- [1] Brunn H, Arnold G, Körner W, Rippen G, Steinhäuser K G, Valentin I. *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 35 (1): 1–50.
- [2] Liu Y, Zhuo L, Wu Q, Song J, Jiang Y, Peng J, Lin X, Sun W, Zhang J. *J. Instrum. Anal.* (刘源, 卓兰, 伍倩仪, 宋嘉宜, 蒋友胜, 彭金铃, 林晓仕, 孙雯雯, 张建清. 分析测试学报), **2025**, 44 (8): 1631–1640.
- [3] EFSA CONTAM Panel. *EFSA J.*, **2020**, 18 (9): 6223.
- [4] Liu B, Zhang H, Yu Y, Xie L, Li J, Wang X, Dong W. *Arch. Environ. Con. Tox.*, **2020**, 78 (2): 182–189.
- [5] Androulakis A, Alygizakis N, Bizani E, Thomaidis N S. *Environ. Sci.: Adv.*, **2022**, 1 (5): 705–724.
- [6] Diez-Simon C, Eichelsheim C, Mumm R, Hall R D. *J. Agric. Food Chem.*, **2020**, 68 (43): 11612–11630.
- [7] Jia S, Santos M M D, Li C, Snyder S A. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2022**, 414 (9): 2795–2807.
- [8] Yin Y, Zhao C, Zheng G, Li L, Liu S, Shan Q, Ma L, Zhu X. *Microchem. J.*, **2019**, 144: 166–171.
- [9] Wang C, Dang Y M, Zhang W, Lü G. *Mod. Prev. Med.* (王辰, 党亚敏, 张维, 吕光. 现代预防医学), **2026**, 53 (5).
- [10] Liu X Q, Liu Z Z, Wang M Y, Gu C S, Wang X Q, Liu L L, Qi P P. *Chin. J. Chromatogr.* (刘小琦, 刘真真, 王美玉, 谷晨舒, 王新全, 刘连亮, 齐沛沛. 色谱), **2024**, 42 (8): 740–748.
- [11] Jiang J, Han D, Xiao Y, Song X. *Water Res.*, **2025**, 269: 122810.
- [12] Xing Y, Zhou Y, Zhang X, Lin X, Li J, Liu P, Lee HK, Huang Z. *Sci. Total Environ.*, **2023**, 905: 167313.
- [13] Zhang Y, Zhang F, Zhang X, Shi Y, Cai Y. *J. Instrum. Anal.* (张余健, 张峰, 张许文琦, 史亚利, 蔡亚岐. 分析测试学报), **2024**, 43 (2): 1863–1872.
- [14] Ou H, Liu Y J, Huang Y Y, Zhou Z M, Liu H, Xie D P, Jia C J, Liu W Q. *J. Instrum. Anal.* (区晖, 刘永杰, 黄雅阳, 周志敏, 刘鹤, 谢丹平, 贾成俊, 刘威奇. 分析测试学报), **2025**, 44 (8): 1568–1576.
- [15] Genualdi S, Young W, Peprah E, Strigley C, Fisher C M, Ng B, deJager L. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2024**, 416: 627–633.
- [16] Zhang W, Yan J, Chen T, Pan J, Wang X, Zhang X. *Chemical Reagents*. (张文, 闫君, 陈婷, 潘建忠, 王行智, 张新中. 化学试剂), **2022**, 44 (3): 455–461.
- [17] Liu S, Wei X F, Yang D, Huang S L, Quan H Q. *Mod. Food*. 刘莎, 魏兴峰, 杨迪, 黄水林, 全海倩. 现代食品, **2024**, (17): 215–219.
- [18] Cui S D, Lai M J, Zhu X R, Ouyang Z Y, Wan Y W, Li Q. *Guangzhou Chem. Ind.* (崔淑丹, 赖森菊, 祝欣然, 欧阳赵逸, 万怡汶, 李强. 广州化工), **2025**, 53 (6): 92–97.
- [19] Leng T H, Wang L, Zheng Y. *J. Food Saf. Qual.* (冷桃花, 王亮, 郑翌. 食品安全质量检测学报), **2019**, 10 (23): 8076–8081.
- [20] GB 5009.253–2016. *National Food Safety Standard—Determination of Perfluorooctane Sulfonates (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Foods of Animal Origin*
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. 中华人民共和国国家标准.
- [21] Peng X, Gou Y, Sun Q, Dai J, Liu J. *Mod. Food Sci. Technol.* (彭馨月, 苟圆, 孙千然, 代娟, 刘俊. 现代食品科技), <https://doi.org/10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.11.1140>.
- [22] Yang Q, Jiao X Z, Meng H, Fang Z F, Zhang Y W, Zhao L L, Zhang Q T. *J. Dairy Sci. Technol.* (杨琦, 焦昕哲, 孟虎, 房忠芳, 张耀武, 赵丽莉, 张倩婷. 乳业科学与技术), **2024**, 47 (6): 43–50.
- [23] Wang Y, Du S, Zhang H, Zhang Y, Li L, Wang Y, Li G. *Sci. Technol. Food Ind.* (王莹, 杜思宇, 张红, 张玉慧, 李玲, 王颜红, 李国琛. 食品工业科技), **2021**, 42 (1): 239–249.
- [24] Commission European. Commission Recommendation (EU) 2022/1431 on the Monitoring of Perfluoroalkyl Substances in Food. *Off. J. Eur. Union*, **2022**, L 221: 105. <https://eur-lex.europa.eu/eli/reco/2022/1431/oj/eng>
- [25] AOAC INTERNATIONAL. Standard Method Performance Requirements (SMPR®) **2023.003** for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Produce, Beverages, Dairy Products, Eggs, Seafood, Meat Products, and Feed. https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2023/11/SMPR-2023_003-1.pdf
- [26] GB/T 27404—2026. *Criterion on quality control of laboratories—Chemical testing of food*
实验室质量控制规范 食品理化检测. 中华人民共和国国家标准.
- [27] Li F, Hao J F, Zhang Y H. *J. Food Saf. Qual.* (李芳, 郝俊峰, 张跃瀚. 食品质量安全检测学报), **2025**, 16 (21). DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250611001.
- [28] Liu J L, Chen L L, Li Y Y, Zhang X Y, Fan C S, Liu Y Q, et al. *J. Food Saf. Qual.* (刘俊丽, 陈琳琳, 刘媛媛, 张心悦, 范翠珊, 刘亚琦, 等. 食品安全质量检测学报), **2026**, 17 (1): 324–332.

(责任编辑: 丁 岩)