

基质匹配还是同位素稀释？比较用于测定乳制品中PFAS的两种定量方法

Kari L. Organtini, Stuart Oehrle, Simon Hird, Stuart Adams, Renata Jandova

Waters Corporation

这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

摘要

应用受到全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)污染的水和生物固体来种植牲畜饲料作物，已经对这些动物所产乳制品的质量带来了巨大影响。因此，使用一种灵敏且准确的分析方法监测乳制品中的PFAS含量至关重要。使用DisQuE产品通过QuEChERS方法提取PFAS，然后在ACQUITY™ I Class PLUS与Xevo™ TQ-XS联用的系统上进行高灵敏度LC-MS/MS分析。利用在当地购买的乳制品评估方法性能，结果证明，该方法在分析一组包含30种不同化学类别的PFAS化合物时，表现出优异的准确度和稳定性。此外，还比较了基质匹配校准曲线和基于溶剂的同位素稀释校准曲线，证明两者都适用于计算样品中的化合物浓度，在两种方法之间未观察到显著差异。

优势

- 利用QuEChERS提取和dSPE净化从乳制品中高效、简单地提取30种PFAS
- 利用Xevo TQ-XS进行高灵敏度分析，以检测ng/L水平的PFAS，从而有效监测乳制品中的PFAS暴露量，以匹配在全球样品中检测到的含量水平
- 利用PFAS方法包改良液相色谱(LC)系统，分离可能的系统和溶剂污染物，从而提高结果可信度
- 在考虑所分析的不同基质类型的数量以及内标的预算和可用性时，可以根据实验室的具体适配程度来灵活决定

简介

PFAS的工业和商业使用不仅影响我们所用的水，膳食摄入也被视为大多数人的一种重要的PFAS暴露途径¹。受污染的水还会用于种植饲料作物以及为家畜补充水分。此外，使用生物固体（污水处理过程中去除的有机物）作为牲畜饲料作物的肥料已成为PFAS污染的主要来源，这种污染不仅存在于由这些动物生产的肉类中，还存在于乳制品中。美国缅因州的奶农们最近受到了一起重大污染事件的影响，导致他们不得不处理掉所有奶制品、屠宰剩余的牲畜，完全失去生计²。由于缺乏有关生物固体和食品中PFAS的法规，缅因州也因这起污染事件自主制定了水、土壤、牛奶、牛肉和饲料作物中特定PFAS的筛查水平³。作为参考，缅因州目前仅针对PFOS规定了牛奶中的行动水平，设定值为210 ng/L (ppt)。牛奶的PFAS污染是一个全球性问题，快速搜索文献返回的资料中，波兰（检出5种PFAS，浓度范围20~980 ng/L）、南非（检出15种PFAS，浓度范围10~2,100 ng/L）和意大利（检出浓度高达97 ng/L的PFOS）都有在牛奶中检出PFAS的情况，这些只是一些示例^{4,5,6}。

鉴于全球已经出现如此多乳制品受到PFAS污染的实例，因此亟需拥有能够以足够高的灵敏度和准确度监测牛奶及乳制品的分析技术。QuEChERS（Quick（快速）、Easy（简便）、Cheap（经济）、Effective（有效）、Rugged（稳定）和Safe（安全））是一种简单的提取技术，可用于提取牛奶中的PFAS。该技术广泛用于提取食品中的农药，但也常用于其他污染物的测定。QuEChERS使用盐和乙腈，通过盐析和相分离机制并结合分散固相萃取(dSPE)净化步骤来提取目标化合物。使用ACQUITY I Class PLUS与Xevo TQ-XS联用系统进行分析，评价这项快速、简单的提取技术从乳制品中提取PFAS的性能。以这些样品为例，比较两种校准和定量方法（基质匹配和使用溶剂校准的同位素稀释）。

实验

方法信息

使用与分析可食用农产品时所用相同的QuEChERS、dSPE方案和仪器方法（如沃特世应用纪要720007333ZH所述）⁷分析牛奶中的PFAS。向从当地购得的牛奶中添加0.1 ng/g和1.0 ng/g（样品瓶中的浓度分别为0.025 ng/mL和0.25 ng/mL）的30种PFAS，以评估方法性能。

在提取之前，将20种稳定同位素标记的内标混合物添加至样品中，用作同位素稀释校准法的回收率调整标样。另外，在提取后将三种同位素标记的内标混合物添加至所有样品中，用作进样标准品。对于基质匹配校准法，在定量计算过程中仅使用两种提取标准品（ $^{13}\text{C}_8$ -PFOA和 $^{13}\text{C}_8$ -PFOS）。

结果与讨论

图1显示了牛奶中各PFAS加标0.1 ng/g时的定量通道色谱图。值得注意的是，在分析此基质时，切换了全氟十一烷酸（PFUnDA，显示为峰8）的典型定量(562.9>269)和定性(562.9>518.9) MRM通道，因为在常用的定量MRM通道下，该基质中存在邻近洗脱的同分异构体峰。

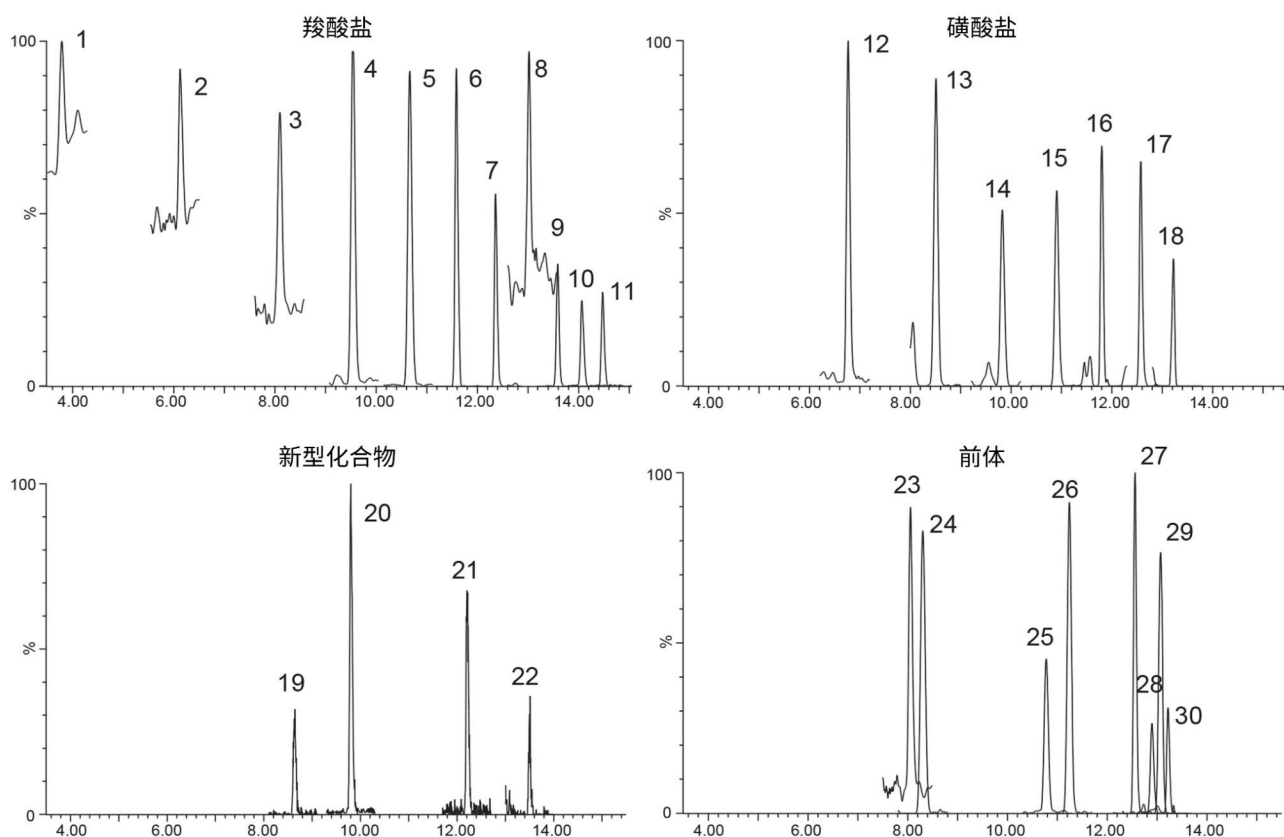


图1.牛奶中加标浓度分别为0.1 ng/g的各种PFAS的定量离子的提取离子色谱图。峰鉴定结果如下：(1)PFBA (2)PFPeA (3)PFHxA (4)PFHpA (5)PFOA (6)PFNA (7)PFDA (8)PFUnDA (9)PFDoDA (10)PFTriDA (11)PFTreDA (12)PFBS (13)PFPeS (14)PFHxS (15)PFHpS (16)PFOS (17)PFNS (18)PFDS (19)HFPO-DA (20)ADONA (21)9Cl-PF3ONS (22)11Cl-PF3OUds (23)4:2 FTS (24)FBSA (25)6:2 FTS (26)FHxSA (27)8:2 FTS (28)NMeFOSAA (29)NEtFOSAA (30)FOSA。

在使用液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)法分析食品的过程中，基质效应可能是一道非常棘手的问题，因为它们会显著影响定量成效。本研究评估了旨在减轻基质效应影响的两种校准曲线选项：使用同位素稀释的溶剂校准；以及基质匹配校准。虽然在食品分析中可能会优先考虑基质匹配方法，来提供与样品类型严格匹配的校准条件，但在同一批次中处理多种不同类型的基质时，这种方法可能不切实际。为补偿在使用溶剂曲线时任何潜在的由基质所引起的响应差异，该方法使用了多种稳定同位素标记的内标混合物。同位素稀释定量法是在样品提取前（提取标准品）和提取后（进样标准品）分别添加23种内标的混合物。用空白牛奶提取物制备基质匹配标准品，仅在样品提取前加入两种内标。图2总结了两种方法之间的差异以及每种方法所用的内标。

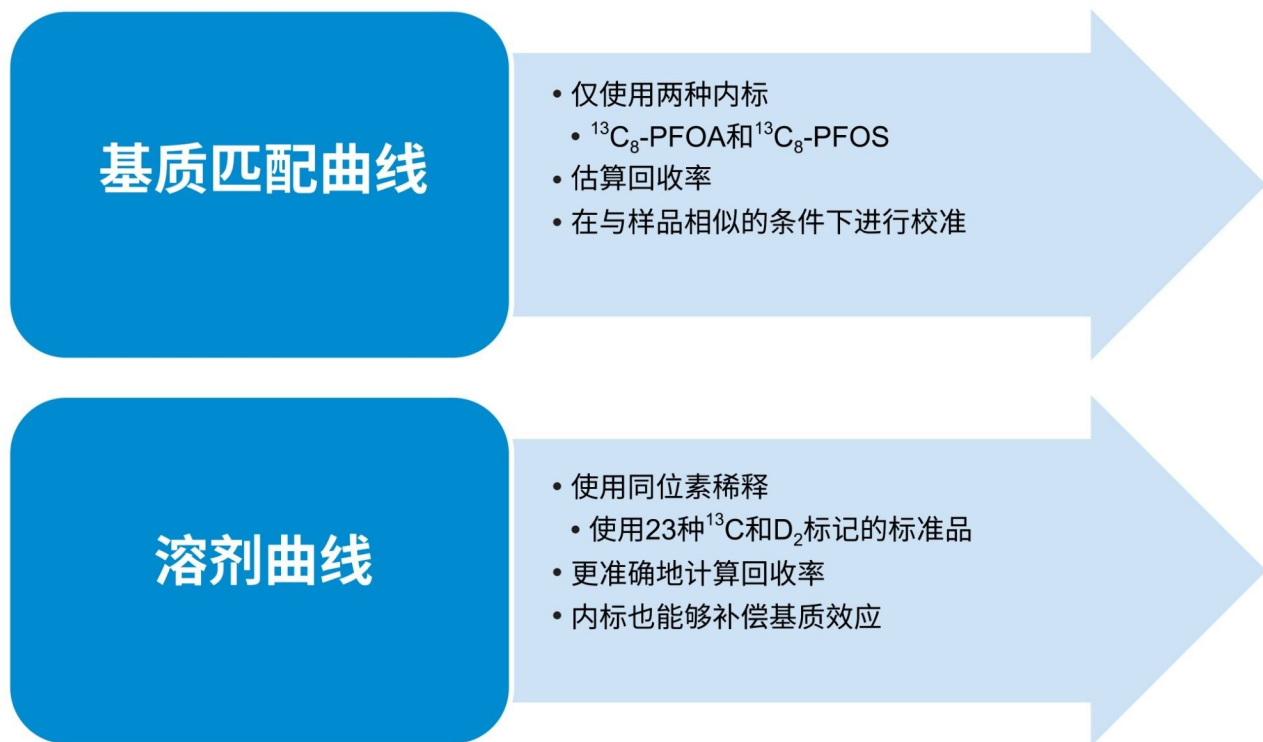


图2.在本研究的分析过程中评估的两种不同类型校准曲线总结

总体而言，使用各校准方法在提取的牛奶样品中观察到相似的结果。四种不同PFAS化合物类别的溶剂和基质曲线之间的峰面积响应比较可参见图3，表明总体响应没有受到牛奶基质的影响。至于回收率，使用溶剂曲线计算的观察范围（基于内标校正的相对回收率，0.1 ng/g加标样品为58~134%，1.0 ng/g加标样品为58~109%）略宽于基质匹配曲线的绝对回收率（0.1 ng/g加标样品为76~130%，1.0 ng/g加标样品为68~96%）。总体趋势仍然相同，回收率随链长的增加而下降，如图4所示。除该范围内的最低回收率和最高回收率以外，各校准方法之间未观察到显著差异。回收率值还证明，QuEChERS样品前处理方法适用于根据美国FDA (40~120%)和EURL (65~135%)的分析验收指南从牛奶中提取PFAS^{8,9}。

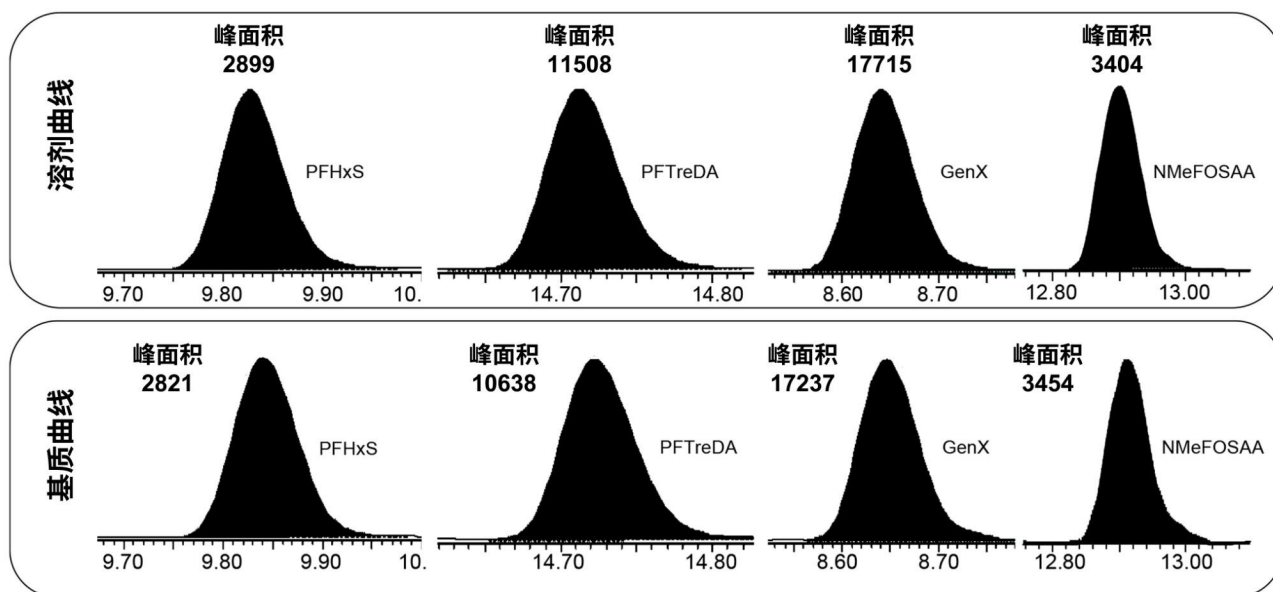


图3.溶剂和基质匹配曲线中100 ng/L浓度点处PFHxS、PFTreDA、GenX和NMeFOSAA的峰面积比较

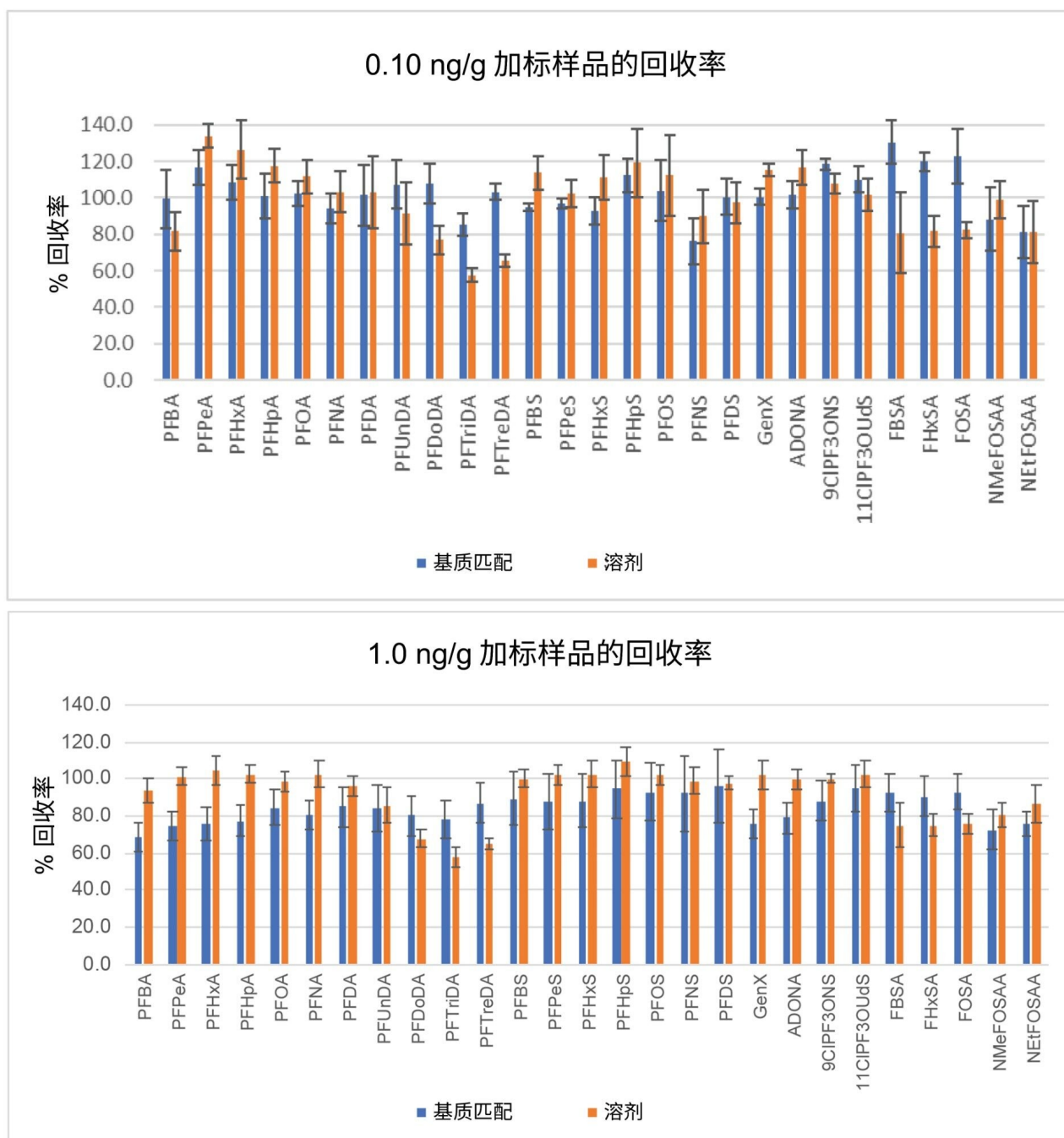


图4.牛奶中加标浓度为0.10 ng/g (上图) 和1.0 ng/g (下图) 时, 各PFAS的回收率百分比。

最后, 通过比较用已知浓度的标准品加标所得牛奶样品(n=5)的计算浓度来评估各校准方法的准确度, 结果如图

5所示。两种校准方法均具有良好的准确度，基质匹配曲线和溶剂曲线的平均准确度百分比分别为85%和97%。使用同位素稀释的溶剂标准曲线所获得的准确度分布范围稍宽，但总体平均准确度更高。溶剂曲线的低浓度端异常值来自未经精确同位素标记的对应物校正的化合物。预计基质匹配曲线的平均准确度百分比比较低，因为在浓度计算过程中未考虑回收率百分比。对于使用同位素稀释的溶剂曲线，计算浓度的重复性(%RSD)也稍好一些，%RSD低于15%。对于基质匹配曲线，计算浓度的%RSD几乎全部<20%，但PFNS除外。同样，这一结果符合预期，因为使用同位素稀释计算的溶剂曲线对来源于样品特定回收率和基质效应的任何差异进行了更多校正。根据美国FDA (RSD ≤ 22%)和EURL (RSD ≤ 25%)指南，这两种方法的准确度均符合验收标准^{8,9}。

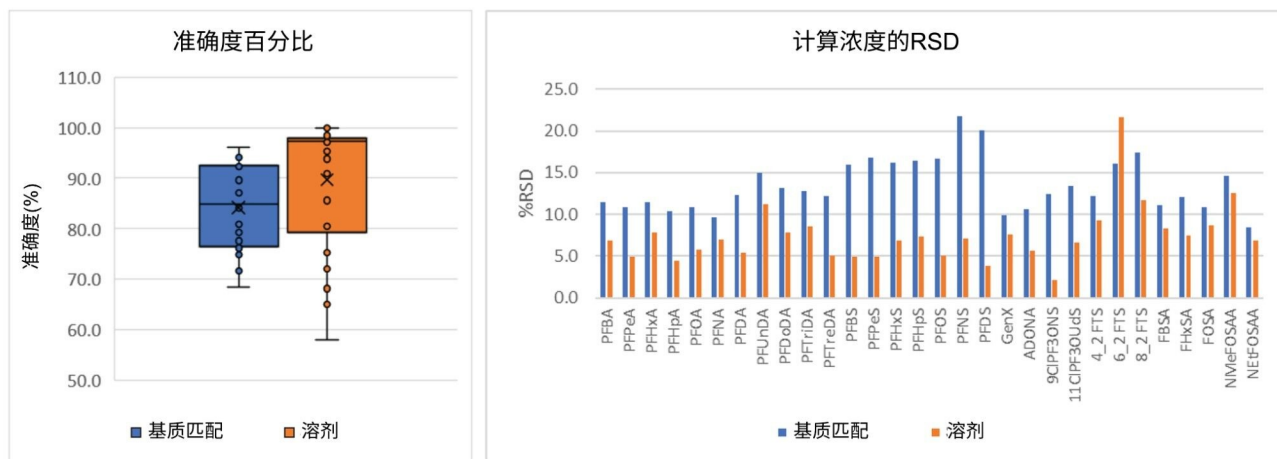


图5.使用基质匹配和溶剂曲线校准方法计算的所有化合物浓度的准确度百分比和%RSD

结论

随着人们对食品中PFAS的影响认识不断提高，获得能够在各种类型的食品中检测这些化合物的方法非常重要。通过应用与之前分析可食用农产品时所用相同的QuEChERS提取方法，成功完成了乳制品的PFAS分析。QuEChERS提取方法快速简便，仅需少量样品和少量有机溶剂。在采集LC-MS/MS数据时，我们探讨了两种常用的校准方法并比较每种方法的结果。所比较的两种方法为：内标用量较少的基质匹配校准法与基于溶剂的校准曲线，后者含有尽可能多的直接类似物内标。使用两种方法计算出的回收率总体上相似，溶剂标准品方法的实测相对回收率通常高于60%，基质匹配方法的绝对回收率高于70%。长链PFAS的回收率较低，使用这两种方法得到的所有其他化合物的回收率均≥80%。此外还比较了各校准方法对加标浓度已知的PFAS的计算浓度的准确度。基质匹配方法的平

均准确度百分比为85%，而使用同位素稀释的溶剂校准方法的平均准确度百分比为97%。由于同位素稀释计算在报告计算浓度时考虑了回收率，因此预计准确度会更高。最后发现同位素稀释方法（<15%，除一个异常值外）的测量结果重复性略优于基质匹配方法(<20%)。总体而言，这些结果证明，无论使用哪种校准方法，先经过QuEChERS方法处理后再使用ACQUITY I Class和Xevo TQ-XS进行LC-MS/MS分析，都能够快速、简便地分析牛奶中的PFAS并获得高可信度结果。在考虑所分析的不同基质类型的数量、内标的预算和可用性，以及能否获得不含PFAS的基质空白时，可以根据实验室的具体适配程度来选择校准方法。无论使用哪种方法，该方法均可成功实施，以可靠地确保可能受到PFAS污染影响的地点的乳制品安全。

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. Treat SA. Forever Chemicals and Agriculture Case Study: Maine Accelerates Across-The-Board Action to Address Pfas Chemicals Harming Farmers and Rural Communities. Institute for Agriculture and Trade Policy. November 2021.
3. Maine Department of Agriculture, Conservation and Forestry.
<https://www.maine.gov/dacf/ag/pfas/index.shtml#impact> <
<https://www.maine.gov/dacf/ag/pfas/index.shtml#impact>> . Accessed 15 June 2022.
4. Sznajder-Katarzynska K, Surma M, Wiczowski W, Cieslik E. The Perfluoroalkyl Substance (Pfas) Contamination Level in Milk and Milk Products in Poland. *International Dairy Journal.* 96, 2019, 73-84.
5. Macheke LR, Olowoyo JO, Mugivhisa LL, Afafe OA. Determination and assessment of human dietary intake of per and polyfluoroalkyl substances in retail dairy milk and infant formula from South Africa. *Science of the Total Environment.* 755, 2021.
6. Barbarossa A, Gazzotti T, Zironi E, Serraino A, Pagliuca G. Monitoring the presence of perfluoroalkyl substances in Italian cow milk. *J. Dairy Sci.* 97, 2014, 3339-3343.
7. Organtini K, Hird S, Adams S. 利用QuEChERS从可食用农产品中提取全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)并在Xevo TQ-XS上进行高灵敏度分析. 沃特世应用纪要 [720007333ZH](#). 2021年8月.

8. Food and Drug Administration Foods Program.Guidelines for the Validation of Chemical Methods in Food, Feed, Cosmetics, and Veterinary Products, 3rd edition.October 2019.
9. European Union Reference Laboratory.Guidance Document on Analytical Parameters for the Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food and Feed.Version 1.2. May 2022.

特色产品

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

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

MassLynx MS软件 <<https://www.waters.com/513662>>

TargetLynx <<https://www.waters.com/513791>>

DisQuE QuEChERS样品前处理产品 <<https://www.waters.com/nextgen/global/products/sample-preparation/disque--quechers-sample-preparation-products.html>>

720007687ZH, 2022年8月

© 2022 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#)

[隐私](#)

[商标](#)

[网站地图](#)

[招聘](#)

[Cookie](#)

[Cookie](#)

[设置](#)