

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022110202

刘超, 何安恩, 罗雅丹, 等. 固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱测定胎便中 14 种全氟和多氟烷基化合物[J]. 环境化学, 2024, 43(5): 1553-1564.

LIU Chao, HE Anen, LUO Yadan, et al. Determination of 14 kinds of perfluorinated and polyfluoroalkyl compounds in meconium by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (5): 1553-1564.

固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱测定胎便中 14 种全氟和多氟烷基化合物*

刘超^{1,2} 何安恩² 罗雅丹² 黎娟^{2**} 王亚韡^{1,2}

(1. 郑州大学, 河南先进技术研究院, 郑州, 450001; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘要 全氟和多氟烷基化合物 (PFASs) 是一类人工合成的物质, 由于其热稳定、疏水、疏油等优良性质而被广泛使用于生活和生产中. PFASs 具有环境持久性、生物累积性、多种毒性等特性, 且可以通过胎盘屏障进入到胎儿体内, 进而对胎儿健康产生潜在危害. 胎便中积累了妊娠期间暴露于胎儿的外源性化合物, 可用于监测 PFASs 对胎儿的宫内暴露特征. 本研究基于固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱技术, 建立了胎便中 14 种 PFASs 的分析方法. 采用乙腈/水 (9:1, *V/V*) 对 0.2 g 冻干胎便样品进行超声提取, 提取液经 Envi-carb 和 Oasis WAX 小柱固相萃取, 0.1% 氨甲醇洗脱. 以 10 mmol·L⁻¹ 乙酸铵水溶液和乙腈作为流动相对目标化合物进行梯度洗脱, 采用 Acquity UPLC BEH C18 色谱柱进行分离, 基于多反应监测负离子模式采集, 内标法定量. 结果表明, 在 2、5、20 ng·g⁻¹ 的加标浓度下, 14 种 PFASs 的回收率为 65%—149%, 相对标准偏差为 3%—22%, 方法检出限 (MDLs) 为 0.001—0.149 ng·g⁻¹, 方法定量限 (MQLs) 为 0.003—0.495 ng·g⁻¹. 使用该方法测定了 10 个胎便样品, Σ PFASs 浓度范围为 <MDLs—2.49 ng·g⁻¹. 该方法操作简单、便捷、灵敏度高且定量准确, 为系统性研究胎便中 PFASs 的赋存特征及暴露风险提供了技术基础.

关键词 胎便, 全氟和多氟烷基化合物, 高效液相色谱-串联质谱, 固相萃取.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Determination of 14 kinds of perfluorinated and polyfluoroalkyl compounds in meconium by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LIU Chao^{1,2} HE Anen² LUO Yadan² LI Juan^{2**} WANG Yawei^{1,2}

(1. Zhengzhou University, Henan Institute of Advanced Technology, Zhengzhou, 450001, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract Perfluorinated and polyfluoroalkyl compounds (PFASs) are a kind of synthetic substances, which have been widely used in daily life and production because of their excellent properties such as heat stability, hydrophobic and oleophobic. PFASs have the characteristics of environmental persistence, bioaccumulation, and multiple toxicity, and can pass across the placental barrier into the fetal, thus posing potential exposure risk to fetal health. Generally, the meconium

2022 年 11 月 2 日收稿 (Received: November 2, 2022).

* 国家自然科学基金 (22136006, 22106169) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22136006, 22106169).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: juanli@rcees.ac.cn

accumulates exogenous compounds that were exposed to the fetus during pregnancy, as such, the meconium can be used to monitor the exposure characteristics of PFASs to the fetus. A method was established for the determination of 14 kinds of PFASs in meconium by solid phase extraction high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE HPLC-MS/MS). The freeze-drying meconium sample (0.2 g) was ultrasonically extracted by acetonitrile (ACN)/water (9:1, *V/V*) and then was extracted by Envi-carb and Oasis WAX cartridges, eluted with 0.1% ammonia in methanol. The sample was separated by using an Acquity UPLC BEH C18 column and eluted gradiently with 10 mmol·L⁻¹ ammonium acetate and acetonitrile as the mobile phase. The samples were detected by tandem mass spectrometry under multiple reaction monitoring (MRM) mode with negative electrospray ionization, and quantified by internal standard method. Results showed that the recoveries of PFASs were 65%—149% at spiked levels of 2, 5, and 20 ng·g⁻¹, and the relative standard deviations (RSD) were 3%—22%. The method detection limits (MDLs) and the method quantitation limits (MQLs) were in the range of 0.001—0.149 ng·g⁻¹ and 0.003—0.495 ng·g⁻¹, respectively. The method was used to detect 10 meconium samples, and the concentrations ranged from <MDLs to 2.49 ng·g⁻¹. This established method is simple, convenient, sensitive and accurate, which will provide a technical basis for the systematic study of the occurrence as well as exposure risk of PFASs in meconium.

Keywords meconium, perfluorinated and polyfluoroalkyl compounds (PFASs), high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS), solid phase extraction (SPE).

全氟和多氟烷基化合物(PFASs)是一类人工合成的有机化合物,具有优异的热稳定性和化学稳定性,疏水疏油、不易生物降解、高表面活性等独特的理化性质^[1-2].自20世纪50年代起,PFASs被广泛应用于商业和工业领域,所涉及产品包括消防泡沫、纸板、杀虫剂、驱虫剂、润滑剂、表面处理剂、个人护理品和食品包装产品等^[3-4].自2001年Giesy和Kannan首次在中环境中检测出PFASs起^[5],PFASs相继在各地的水体^[6-7]、土壤^[8-9]、空气^[10]、沉积物^[11]、灰尘^[12]、动物^[13-14]、人体血清^[15]、尿液^[16]等环境介质及生物样本中广泛检出.由于PFASs具有环境持久性、生物累积性、多种毒性等特性^[17],其进入环境后,会在一定程度上对生态环境及人类健康构成威胁^[18].已有研究指出PFASs可以通过各种途径进入到人体^[19],例如,PFASs可以通过胎盘屏障,进入到胎儿体内,进而对胎儿造成宫内暴露^[20].近年来,针对于PFASs母婴暴露的相关研究已经成为研究热点.在以往研究中,研究人员主要通过监测母血、脐带血以及胎盘等样品来探究PFASs的宫内暴露特征^[21].然而,上述样品采样过程是侵入性的,可能会对采样对象造成损伤,导致难以开展大范围、系统性研究.Vizcaino等^[22]指出包括PFASs在内的多种持久性有机污染物可通过胎盘转移进入到胎儿体内,并且在胎便中形成不同程度的累积.因此,开展胎便中的PFASs的痕量分析研究,可获得PFASs对胎儿的产前暴露相关信息,进而为评估其产前暴露风险提供数据支撑.

胎便指胎儿出生后的几次排便,是一种黑绿色、无味、粘稠的粘性物质.胎便由水、胃肠道和皮肤脱落的上皮细胞、胎毛、各种腺体和肠道分泌物,以及吞咽的羊水残留物组成^[23],它是一种高度复杂的基质.与其他研究中使用的胎儿基质(脐带血、尿液和血液)相比,胎便样本数量多,易于收集,非侵入性,更为重要的是胎便可将污染物的累计代谢考虑在内.除此之外,胎便的样品收集窗口相对较宽,即胎儿出生后3天内的胎便均可用于分析且效果最佳^[23].

胎便中积累了妊娠期间暴露于胎儿的多种外源性化合物^[24],但其复杂的基质成分导致对其中的污染物进行痕量分析具有一定挑战.目前,关于胎便中PFASs的分析检测方法仍鲜有报道并亟待研究.基于此,本研究利用离线固相萃取结合高效液相色谱串联质谱法,建立了胎便中14种PFASs的分析方法.该方法采用乙腈/水(9:1, *V/V*)对胎便进行提取,Envi-Carb与Oasis WAX进行萃取净化,具有操作简便,灵敏度高,准确度和精密度较高的优点.该方法的建立可为胎便中PFASs的分析检测提供技

术基础, 为研究 PFASs 的母婴传递和评估胎儿产前 PFASs 暴露风险提供技术支撑。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂与材料

PFASs 标准品: 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, PFDOA)、全氟十三烷酸(perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)、全氟己基磺酸(perfluorohexanesulfonic acid, PFHxS)、全氟庚基磺酸(perfluoroheptanesulfonic acid, PFHpS)、全氟辛基磺酸(Perfluorooctanesulfonic acid, PFOS)、全氟壬基磺酸(perfluorononanesulfonic acid, PFNS)、全氟癸基磺酸(perfluorodecanesulfonic acid, PFDS)、全氟十二烷磺酸(perfluorododecanesulfonic acid, PFDoS)、6:2 氯化聚氟烷基醚磺酸(6:2 chlorinated Polyfluoroalkyl ether sulfonic acid, 6:2 Cl-PFESA)、8:2 氯化聚氟烷基醚磺酸(8:2 Chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acid, 8:2 Cl-PFESA)。¹³C 同位素标记的 PFASs 内标:¹³C₄-PFOA(¹³C₄-全氟辛酸, MPFOA)、¹³C₅-PFNA(¹³C₅-全氟壬酸, MPFNA), ¹³C₂-PFDA(¹³C₂-全氟癸酸, MPFDA), ¹³C₂-PFUDA(¹³C₂-全氟十一酸, MPFUDA), ¹⁸O₂-PFHxS(¹⁸O₂-全氟己基磺酸, MPFHxS), ¹³C₄-PFOS(¹³C₄-全氟辛基磺酸, MPFOS)。本研究所使用的 PFASs 及其同位素标记的化合物标准品均购自加拿大 Wellington Laboratories 公司, 所有标准品纯度均超过 98%, 详细信息见表 1。

表 1 14 种 PFASs 的名称、缩写、化学式及 CAS 号

Table 1 Full names, abbreviations, formulas, CAS number of 14 PFASs

化合物名称(中文) Full names in Chinese	化合物名称(英文) Full names in English	缩写 Abbreviations	化学式 Formulas	CAS号 CAS number
6:2氯化聚氟烷基醚磺酸	6:2 Chlorinated Polyfluoroalkyl ether sulfonic acid	6:2 Cl-PFESA	C ₈ ClF ₁₆ SO ₄ H	756426-58-1
8:2氯化聚氟烷基醚磺酸	8:2 Chlorinated Polyfluoroalkyl ether sulfonic acid	8:2 Cl-PFESA	C ₁₀ ClF ₂₀ SO ₄ H	83329-89-9
全氟辛酸	Perfluorooctanoic acid	PFOA	C ₈ F ₁₅ O ₂ H	335-67-1
全氟壬酸	Perfluorononanoic acid	PFNA	C ₉ F ₁₇ O ₂ H	375-95-1
全氟癸酸	Perfluorodecanoic acid	PFDA	C ₁₀ F ₁₉ O ₂ H	335-76-2
全氟十一烷酸	Perfluoroundecanoic acid	PFUDA	C ₁₁ F ₂₁ O ₂ H	2058-94-8
全氟十二烷酸	Perfluorododecanoic acid	PFDOA	C ₁₂ F ₂₃ O ₂ H	307-55-1
全氟十三烷酸	Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	C ₁₃ F ₂₅ O ₂ H	72629-94-8
全氟己基磺酸	Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	355-46-4
全氟庚基磺酸	Perfluoroheptanesulfonic acid	PFHpS	C ₇ F ₁₅ SO ₃ H	375-92-8
全氟辛基磺酸	Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	1763-23-1
全氟壬基磺酸	Perfluorononanesulfonic acid	PFNS	C ₉ F ₁₉ SO ₃ H	68259-12-1
全氟癸基磺酸	Perfluorodecanesulfonic acid	PFDS	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H	335-77-3
全氟十二烷磺酸	Perfluorododecanesulfonic acid	PFDoS	C ₁₂ F ₂₅ SO ₃ H	79780-39-5

甲醇、乙腈(LC-MS 级)购自美国 Thermo Fisher Scientific 公司; 醋酸铵(>97%)与氢氧化铵(28%)购自美国 Alfa Aesar 公司; 氢氧化钠、盐酸(优级纯)购自国药集团化学试剂有限公司; Oasis WAX 固相萃取柱(150 mg/6 mL)购自美国 Waters 公司; Envi-carb 固相萃取柱(150 mg/6 mL)购自美国 Supelco 公司; Cleanert PEP(500 mg/6 mL)固相萃取柱购自天津博纳艾杰尔公司。实验用水为超纯水, 由 Milli-Q Advantage A10 系统制备, 电阻率大于 18.2 MΩ·cm。

1.2 实验条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱采用 Acquity UPLC BEH C18 色谱柱(2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司)。进样量为 10 μL, 柱温为 40 °C, 流速为 0.2 mL·min⁻¹。流动相中 A 为 10 mmol·L⁻¹ 乙酸铵水溶液, B 为乙腈。梯度

洗脱程序为: 0—1 min, 10% B; 1—2 min, 线性增加至 30% B; 2—10 min, 线性增加至 95% B, 保持 5 min; 15—15.1 min, 回到 10% B, 保持 2 min.

1.2.2 质谱条件

质谱采用电喷雾负离子模式(ESI⁻), 采用多反应监测(MRM)模式对目标化合物进行定性和定量. 具体仪器参数如下: 雾化气流量为 3 L·min⁻¹; 干燥气流量为 5 L·min⁻¹; 加热气流量为 15 L·min⁻¹; 接口温度为 300 °C; DL 温度为 100 °C; 加热块温度为 200 °C. 14 种 PFASs 的质谱 MRM 参数见表 2.

表 2 14 种 PFASs 的质谱多反应监测参数

Table 2 MRM parameters of mass spectrometry for 14 PFASs

化合物 Compound	前体离子(m/z) Precursor ion	子离子(m/z) Product ion	Q1 Pre偏差 Q1 Pre deviation	碰撞能/eV Collision energy	Q3 Pre偏差/V Q3 Pre deviation	对应内标 Mass labeled standards																																																																																																																																																																																														
6:2 Cl-PFESA	530.9	351.0*	26	27	15	¹³ C ₄ -PFOS																																																																																																																																																																																														
		83.1	38	26	29		8:2 Cl-PFESA	630.9	450.9*	29	20	20	¹³ C ₄ -PFOS	83.1	34	30	30	PFOA	413.1	369.0*	29	11	24	¹³ C ₄ -PFOA	169.1	14	18	16	PFNA	463.1	419.0*	16	11	28	¹³ C ₅ -PFNA	219.1	13	17	20	PFDA	513.1	469.1*	26	12	22	¹³ C ₂ -PFDA	219.1	24	17	14	PFUdA	562.9	518.9*	20	13	34	¹³ C ₂ -PFUdA	269.1	20	18	24	PFDoA	612.9	568.9*	22	12	26	¹³ C ₂ -PFUdA	169.1	22	27	26	PFTTrDA	662.9	618.9*	24	13	20	¹³ C ₂ -PFUdA	169.1	24	26	28	PFHxS	398.9	99.0*	14	38	29	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	14	55	26	PFHpS	449.0	99.0*	16	39	30	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	16	55	28	PFOS	498.9	99.0*	17	40	29	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	14	54	26	PFNS	548.9	79.9	20	55	25	¹³ C ₄ -PFOS	99.0*	20	47	30	PFDS	598.9	99.0*	22	49	30	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	22	55	29	PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	24	55	25	¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*
8:2 Cl-PFESA	630.9	450.9*	29	20	20	¹³ C ₄ -PFOS																																																																																																																																																																																														
		83.1	34	30	30		PFOA	413.1	369.0*	29	11	24	¹³ C ₄ -PFOA	169.1	14	18	16	PFNA	463.1	419.0*	16	11	28	¹³ C ₅ -PFNA	219.1	13	17	20	PFDA	513.1	469.1*	26	12	22	¹³ C ₂ -PFDA	219.1	24	17	14	PFUdA	562.9	518.9*	20	13	34	¹³ C ₂ -PFUdA	269.1	20	18	24	PFDoA	612.9	568.9*	22	12	26	¹³ C ₂ -PFUdA	169.1	22	27	26	PFTTrDA	662.9	618.9*	24	13	20	¹³ C ₂ -PFUdA	169.1	24	26	28	PFHxS	398.9	99.0*	14	38	29	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	14	55	26	PFHpS	449.0	99.0*	16	39	30	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	16	55	28	PFOS	498.9	99.0*	17	40	29	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	14	54	26	PFNS	548.9	79.9	20	55	25	¹³ C ₄ -PFOS	99.0*	20	47	30	PFDS	598.9	99.0*	22	49	30	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	22	55	29	PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	24	55	25	¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27								
PFOA	413.1	369.0*	29	11	24	¹³ C ₄ -PFOA																																																																																																																																																																																														
		169.1	14	18	16		PFNA	463.1	419.0*	16	11	28	¹³ C ₅ -PFNA	219.1	13	17	20	PFDA	513.1	469.1*	26	12	22	¹³ C ₂ -PFDA	219.1	24	17	14	PFUdA	562.9	518.9*	20	13	34	¹³ C ₂ -PFUdA	269.1	20	18	24	PFDoA	612.9	568.9*	22	12	26	¹³ C ₂ -PFUdA	169.1	22	27	26	PFTTrDA	662.9	618.9*	24	13	20	¹³ C ₂ -PFUdA	169.1	24	26	28	PFHxS	398.9	99.0*	14	38	29	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	14	55	26	PFHpS	449.0	99.0*	16	39	30	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	16	55	28	PFOS	498.9	99.0*	17	40	29	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	14	54	26	PFNS	548.9	79.9	20	55	25	¹³ C ₄ -PFOS	99.0*	20	47	30	PFDS	598.9	99.0*	22	49	30	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	22	55	29	PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	24	55	25	¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27																			
PFNA	463.1	419.0*	16	11	28	¹³ C ₅ -PFNA																																																																																																																																																																																														
		219.1	13	17	20		PFDA	513.1	469.1*	26	12	22	¹³ C ₂ -PFDA	219.1	24	17	14	PFUdA	562.9	518.9*	20	13	34	¹³ C ₂ -PFUdA	269.1	20	18	24	PFDoA	612.9	568.9*	22	12	26	¹³ C ₂ -PFUdA	169.1	22	27	26	PFTTrDA	662.9	618.9*	24	13	20	¹³ C ₂ -PFUdA	169.1	24	26	28	PFHxS	398.9	99.0*	14	38	29	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	14	55	26	PFHpS	449.0	99.0*	16	39	30	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	16	55	28	PFOS	498.9	99.0*	17	40	29	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	14	54	26	PFNS	548.9	79.9	20	55	25	¹³ C ₄ -PFOS	99.0*	20	47	30	PFDS	598.9	99.0*	22	49	30	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	22	55	29	PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	24	55	25	¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27																														
PFDA	513.1	469.1*	26	12	22	¹³ C ₂ -PFDA																																																																																																																																																																																														
		219.1	24	17	14		PFUdA	562.9	518.9*	20	13	34	¹³ C ₂ -PFUdA	269.1	20	18	24	PFDoA	612.9	568.9*	22	12	26	¹³ C ₂ -PFUdA	169.1	22	27	26	PFTTrDA	662.9	618.9*	24	13	20	¹³ C ₂ -PFUdA	169.1	24	26	28	PFHxS	398.9	99.0*	14	38	29	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	14	55	26	PFHpS	449.0	99.0*	16	39	30	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	16	55	28	PFOS	498.9	99.0*	17	40	29	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	14	54	26	PFNS	548.9	79.9	20	55	25	¹³ C ₄ -PFOS	99.0*	20	47	30	PFDS	598.9	99.0*	22	49	30	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	22	55	29	PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	24	55	25	¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27																																									
PFUdA	562.9	518.9*	20	13	34	¹³ C ₂ -PFUdA																																																																																																																																																																																														
		269.1	20	18	24		PFDoA	612.9	568.9*	22	12	26	¹³ C ₂ -PFUdA	169.1	22	27	26	PFTTrDA	662.9	618.9*	24	13	20	¹³ C ₂ -PFUdA	169.1	24	26	28	PFHxS	398.9	99.0*	14	38	29	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	14	55	26	PFHpS	449.0	99.0*	16	39	30	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	16	55	28	PFOS	498.9	99.0*	17	40	29	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	14	54	26	PFNS	548.9	79.9	20	55	25	¹³ C ₄ -PFOS	99.0*	20	47	30	PFDS	598.9	99.0*	22	49	30	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	22	55	29	PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	24	55	25	¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27																																																				
PFDoA	612.9	568.9*	22	12	26	¹³ C ₂ -PFUdA																																																																																																																																																																																														
		169.1	22	27	26		PFTTrDA	662.9	618.9*	24	13	20	¹³ C ₂ -PFUdA	169.1	24	26	28	PFHxS	398.9	99.0*	14	38	29	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	14	55	26	PFHpS	449.0	99.0*	16	39	30	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	16	55	28	PFOS	498.9	99.0*	17	40	29	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	14	54	26	PFNS	548.9	79.9	20	55	25	¹³ C ₄ -PFOS	99.0*	20	47	30	PFDS	598.9	99.0*	22	49	30	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	22	55	29	PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	24	55	25	¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27																																																															
PFTTrDA	662.9	618.9*	24	13	20	¹³ C ₂ -PFUdA																																																																																																																																																																																														
		169.1	24	26	28		PFHxS	398.9	99.0*	14	38	29	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	14	55	26	PFHpS	449.0	99.0*	16	39	30	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	16	55	28	PFOS	498.9	99.0*	17	40	29	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	14	54	26	PFNS	548.9	79.9	20	55	25	¹³ C ₄ -PFOS	99.0*	20	47	30	PFDS	598.9	99.0*	22	49	30	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	22	55	29	PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	24	55	25	¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27																																																																										
PFHxS	398.9	99.0*	14	38	29	¹⁸ O ₂ -PFHxS																																																																																																																																																																																														
		80.0	14	55	26		PFHpS	449.0	99.0*	16	39	30	¹⁸ O ₂ -PFHxS	80.0	16	55	28	PFOS	498.9	99.0*	17	40	29	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	14	54	26	PFNS	548.9	79.9	20	55	25	¹³ C ₄ -PFOS	99.0*	20	47	30	PFDS	598.9	99.0*	22	49	30	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	22	55	29	PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	24	55	25	¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27																																																																																					
PFHpS	449.0	99.0*	16	39	30	¹⁸ O ₂ -PFHxS																																																																																																																																																																																														
		80.0	16	55	28		PFOS	498.9	99.0*	17	40	29	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	14	54	26	PFNS	548.9	79.9	20	55	25	¹³ C ₄ -PFOS	99.0*	20	47	30	PFDS	598.9	99.0*	22	49	30	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	22	55	29	PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	24	55	25	¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27																																																																																																
PFOS	498.9	99.0*	17	40	29	¹³ C ₄ -PFOS																																																																																																																																																																																														
		80.0	14	54	26		PFNS	548.9	79.9	20	55	25	¹³ C ₄ -PFOS	99.0*	20	47	30	PFDS	598.9	99.0*	22	49	30	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	22	55	29	PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	24	55	25	¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27																																																																																																											
PFNS	548.9	79.9	20	55	25	¹³ C ₄ -PFOS																																																																																																																																																																																														
		99.0*	20	47	30		PFDS	598.9	99.0*	22	49	30	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	22	55	29	PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	24	55	25	¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27																																																																																																																						
PFDS	598.9	99.0*	22	49	30	¹³ C ₄ -PFOS																																																																																																																																																																																														
		80.0	22	55	29		PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS	80.0	24	55	25	¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27																																																																																																																																	
PFDoS	698.9	99.0*	20	51	14	¹³ C ₄ -PFOS																																																																																																																																																																																														
		80.0	24	55	25		¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—	¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—	¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—	¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—	103.0*	19	36	30	¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27																																																																																																																																												
¹³ C ₄ -PFOA	417.1	372.1*	14	11	17	—																																																																																																																																																																																														
¹³ C ₅ -PFNA	468.1	423.0*	16	12	27	—																																																																																																																																																																																														
¹³ C ₂ -PFDA	515.1	470.1*	26	12	21	—																																																																																																																																																																																														
¹³ C ₂ -PFUdA	565.1	519.9*	20	12	32	—																																																																																																																																																																																														
¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.9	84.0	19	52	26	—																																																																																																																																																																																														
		103.0*	19	36	30		¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—	99.0*	19	46	27																																																																																																																																																																																			
¹³ C ₄ -PFOS	502.9	80.0	24	53	27	—																																																																																																																																																																																														
		99.0*	19	46	27																																																																																																																																																																																															

* 定量离子 Quantitative ion

1.3 溶液配制

1.3.1 混合标准溶液及内标溶液配制

PFASs 目标物标准溶液: 用移液枪移取目标 PFASs 标准品, 再用甲醇稀释成质量浓度为 $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的目标物混合标准溶液. PFASs 内标溶液: 用移液枪移取目标 PFASs 内标, 再用甲醇稀释成质量浓度为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的内标溶液. 所有标准溶液于冰箱中 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光保存, 使用时用甲醇稀释至所需浓度.

1.3.2 溶液配制

0.1% 氨甲醇溶液 (*M/M*): 取 0.8 mL 25% 氨水加入到 909.33 mL 甲醇中搅拌混匀. 25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵溶液: 称取 0.3854 g 醋酸铵, 将其溶解至 50 mL 超纯水中, 再加入 1 mL 冰醋酸, 最后定容至 200 mL, 搅拌混匀. 0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 甲醇溶液: 称取 0.2 g NaOH, 将其加入到 100 mL 甲醇中, 搅拌混匀即完成配制.

1.4 样品前处理

首先将胎便样品冷冻干燥 5 d, 然后用玛瑙研钵和研棒研磨并均质化. 称量 0.2 g 冻干胎便样品于 15 mL 聚丙烯离心管中, 加入 100 μL PFASs 内标溶液、4 mL 乙腈/水 (9:1, *V/V*), 在摇床上混匀 10 min ($250 \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$); 完成后进行超声提取 20 min; 超声完成后离心 10 min ($4200 \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$). 将上清液转移到新的离心管中, 并重复上述提取过程一次. 合并两次上清液, 进行固相萃取. 用 3 mL 甲醇活化 Envi-Carb 柱, 上清液过柱并收集过柱液, 再用 3 mL 甲醇洗脱, 将洗脱液与过柱液合并后氮吹至 1 mL. 再加入 12 mL 超纯水将其稀释, 进行 Oasis WAX 固相萃取. 首先使用 4 mL 0.1% 氨甲醇溶液、4 mL 甲醇和 4 mL 水依次对 WAX 小柱进行活化及平衡, 其次将样品溶液以 1 滴/秒的速度通过 WAX 柱. 上样完成后, 依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 水进行淋洗, 并用 4 mL 25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵溶液除杂. 最后, 使用 3 mL 0.1% 氨甲醇进行洗脱. 洗脱液在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氮吹浓缩至约 200 μL , 离心 10 min ($12000 \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$), 取上清液待测.

1.5 基质曲线及溶剂曲线

称取 0.2 g 冻干胎便样品, 按照“1.4 节”中的前处理方法进行提取、过滤和净化, 于洗脱后加入 3 mL 甲醇, 即得到基质溶液.

取 1 mL $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PFASs 目标物混合标准溶液, 以甲醇为溶剂, 逐级稀释配制混合标准工作液, 浓度为: 1、5、10、25、50、100、250、500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 然后以基质溶液为溶剂, 按照 50 μL 混合标准工作液, 25 μL PFASs 内标溶液, 425 μL 基质溶液的配制方法将混合标准工作液配制成浓度为 0.1、0.5、1、2.5、5、10、25、50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的基质混合标准工作溶液. 以待测物的质量浓度为横坐标 (x , $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 以定量离子色谱峰面积与内标面积之比为纵坐标 (y), 绘制基质曲线.

按照以上配制步骤, 将基质溶液更换为甲醇, 分别配制浓度为 0.1、0.5、1、2.5、5、10、25、50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶剂混合标准溶液. 以待测物的质量浓度为横坐标 (x , $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 以离子色谱峰面积与内标面积之比为纵坐标 (y), 绘制溶剂曲线.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 提取溶液优化

分别以 NaOH 甲醇 ($0.05 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、甲醇/MTBE (4:1, *V/V*) 和乙腈/水 (9:1, *V/V*) 作为提取溶液, 比较 3 种提取溶液对 14 种 PFASs 的提取效果. 结果如图 1, 对于 C-F 链大于 8 的 PFCAs (全氟烷基羧酸) 和 C-F 链大于 6 的 PFASs (全氟烷基磺酸), 3 种提取溶液的提取效果差异不明显. 但 3 种提取溶液对 PFHpS 和 PFTrDA 呈现出不同的提取效果. 采用 NaOH 甲醇作为提取溶液时, PFHpS 与 PFTrDA 的回收率分别为 142% 和 67%; 而在采用甲醇/MTBE (4:1, *V/V*) 和乙腈/水 (9:1, *V/V*) 作为提取溶液时, 两种化合物的回收率均超过 150%. 上述结果表明 NaOH 甲醇对于 PFHpS 和 PFTrDA 的提取效果优于其它两种提取溶液. 而对于 PFDoS、PFDoA 的提取, 使用 $0.05 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 甲醇溶液时回收率则较低 (19%—50%). 当使用乙腈/水 (9:1, *V/V*) 进行提取时, 大多数化合物的回收率在 73%—91% 之间, 相较于 $0.05 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 甲醇溶液 (58%—141%) 以及甲醇/MTBE (4:1, *V/V*) (52%—86%) 更为理想. 其主

要原因可能是因为乙腈/水(9:1, *V/V*)对 PFASs 具有较强的亲和力^[9], 导致其萃取效率高于甲醇/MTBE(4:1, *V/V*)和 0.05 mol·L⁻¹ NaOH 甲醇溶液. 因此, 本实验采用乙腈/水(9:1, *V/V*)作为提取溶液.

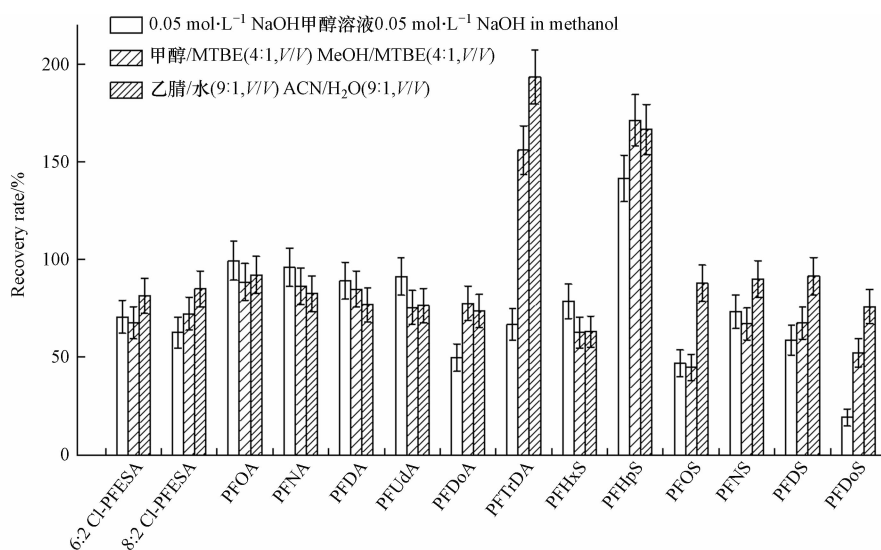


图 1 提取溶液对 PFASs 回收率的影响($n=3$)

Fig.1 Effects of extractant on the recoveries of PFASs($n=3$)

2.2 萃取条件优化

目前, 对于 PFASs 的萃取, 使用较多的萃取柱为 Oasis WAX 萃取柱^[25], 其主要原因是 WAX 填料的叔胺官能团在较低的 pH 下带正电荷, 可以有效地吸附阴离子 PFASs, 具有较好的萃取效果, 回收率符合分析方法要求. 而对于复杂基质, 一般需采取两步萃取. Envi-Carb 萃取柱填料为活性炭, 可吸附样品中的色素以及固体颗粒, 减轻基质对样品的干扰, 提升实验分析的准确性. PEP 柱内的填料为官能化聚苯乙烯/二乙烯苯^[26-27], 由于其同时含有亲水性与疏水性基团, 可有效吸附各类极性与非极性化合物, 萃取有机物效果也比较好. 而在本研究中, 我们比较了 Envi-Carb/WAX 和 PEP/WAX 两种萃取方式对于 14 种 PFASs 的萃取效果, 故设计两组固相萃取实验.

取 0.2 g 胎便样品于 15 mL 聚丙烯离心管中, 将样品分为等质量的两组: 第一组使用 Envi-Carb 与 WAX 固相萃取柱进行固相萃取, 并按“1.4 节”中的实验步骤进行处理; 第二组则使用 PEP 柱与 WAX 柱进行固相萃取. 具体萃取步骤如下^[28-29]:

在重复提取两次并合并上清液后, 使用 PEP 固相萃取柱进行萃取操作. 首先, 使用 10 mL 甲醇与 10 mL 水进行活化; 继而将样品以每秒 1 滴的速度通过 PEP 柱; 上样结束后, 用 5 mL 水淋洗 PEP 柱并用真空泵进行抽真空处理, 持续 10 min; 最后, 使用 10 mL 甲醇洗脱. 将洗脱液氮吹浓缩至 1 mL 后, 加入 12 mL 超纯水, 之后再使用 WAX 固相萃取柱进行萃取, 步骤与“1.4 节”的前处理步骤一致.

结果如图 2 所示, 在使用 Envi-Carb/WAX 进行萃取时, 14 种 PFASs 的回收率均在可接受范围内 (71%—139%); 而在使用 PEP/WAX 萃取时, PFHpS、PFOA、PFHxS、PFOS 的回收率则较高 (198%—390%). 从结果来看, 回收率的差异可能是由于柱内填料的不同. Envi-Carb 柱内的填料为活性炭, 当在反相条件下使用时对于非极性和极性基质中的有机极性和非极性化合物都具有极强的亲和性, 对基质中的干扰物质有较强的吸附能力. 而 PEP 柱内填料为官能化聚苯乙烯/二乙烯苯, 可吸附各类极性与非极性化合物, 其更适合对强亲水性化合物的吸附. 因此, Envi-Carb/WAX 对于 PFASs 的萃取效果更好, 故选用 Envi-Carb/WAX 作为本研究中的固相萃取柱.

2.3 洗脱液优化

取 0.2 g 胎便样品于 15 mL 聚丙烯离心管中, 提取剂选用乙腈/水(9:1, *V/V*). 在 WAX 柱的萃取过程中, 洗脱液分别使用 2 mL 甲醇与 3 mL 氨甲醇、3 mL 氨甲醇, 其余实验步骤与“1.4 节”中的步骤相同.

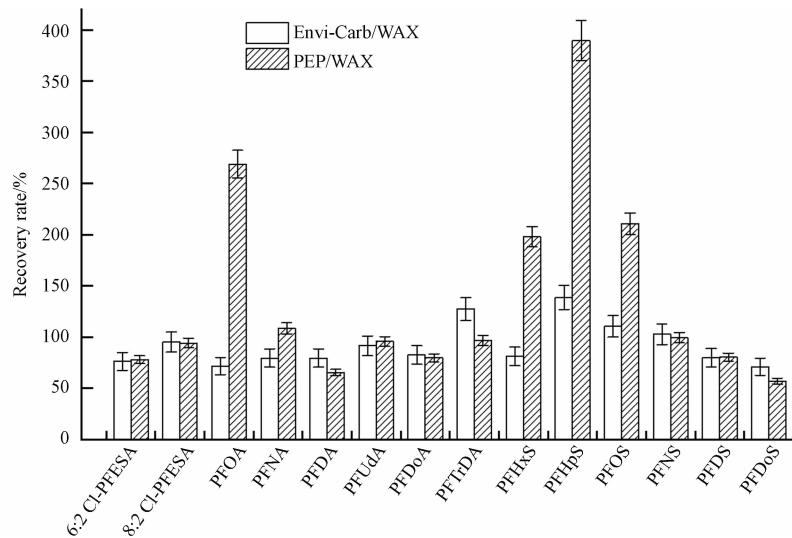


图 2 萃取程序对 PFASs 回收率的影响 ($n=3$)

Fig.2 Effects of extraction procedure on the recoveries of PFASs ($n=3$)

据报道^[25], 吸附在 WAX 柱上的阴离子 PFASs 可以被甲醇洗脱, 而氢氧化铵能够促进甲醇对 PFASs 的洗脱. 因此在本研究中使用了两种洗脱方式, 即一组使用甲醇与 0.1% 氨甲醇进行洗脱, 另一组仅使用 0.1% 氨甲醇洗脱, 以此来选择出更好的洗脱方式. 如图 3 所示, 对于 PFASs 的洗脱, 两种洗脱方式的洗脱效果相差不大, 而对于 PFTTrDA 的洗脱两种方式有较大差异 (220%/67%), 对于 PFDoS 的洗脱则均较低 (41%/3%). 但从所有 PFASs 的回收率结果来看, 使用甲醇与氨甲醇洗脱时, 回收率结果普遍较高, 可能是由于甲醇将吸附在固相萃取柱上的中性干扰物洗脱出来, 进而增加了样品的基质效应. 综合考虑各 PFASs 单体的回收效率、提取时间和提取试剂成本等因素, 本研究中选择仅用氨甲醇进行洗脱.

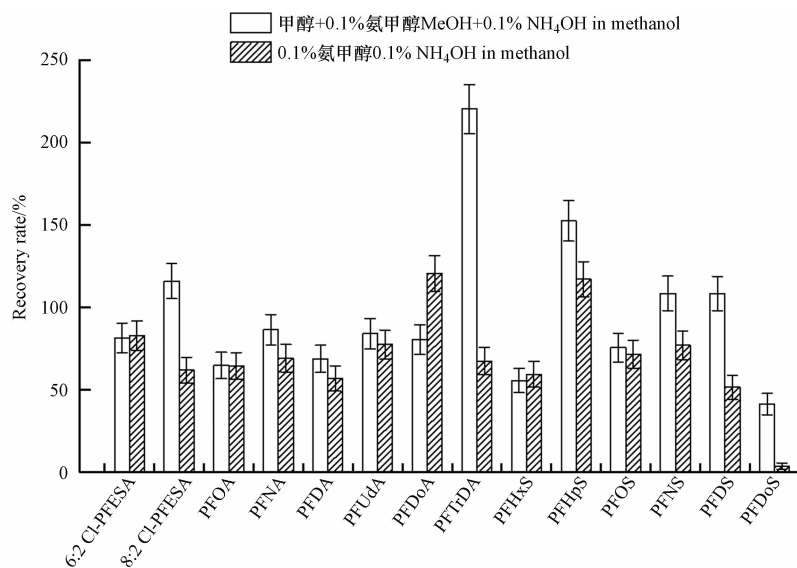


图 3 洗脱液对 PFASs 回收率的影响 ($n=3$)

Fig.3 Influence of eluent on the recoveries of PFASs ($n=3$)

2.4 检出限与定量限

用胎便基质溶液配制质量浓度梯度为 0.1、0.5、1、2.5、5、10、25、50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PFASs 基质混合标准溶液, 以各分析物定量离子与内标定量离子的峰面积比值 (y) 和分析物对应的质量浓度 (x , $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 为坐标轴绘制标准曲线, 以 3 倍和 10 倍信噪比分别计算方法检出限 (method detection limits, MDLs) 和方法定量限 (method quantification limits, MQLs). 结果表明, 14 种长链 PFASs 在 0.1—50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内

线性关系良好, 相关系数(r)均大于 0.995. MDLs 和 MQLs 分别为 0.001—0.149 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 0.003—0.495 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 结果详见表 3.

表 3 14 种 PFASs 的线性范围、回归方程、相关系数、检出限与定量限

Table 3 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients, MDLs and MQLs of 14 kinds of PFASs

化合物 Compound	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ Linear range	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient (r)	检出限/ $(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$ MDLs	定量限/ $(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$ MQLs
6:2 Cl-PFESA	0.1—50	$y=1.3932x+0.0199$	0.997	0.002	0.005
8:2 Cl-PFESA	0.1—50	$y=1.0309x+0.0261$	0.997	0.001	0.003
PFOA	0.1—50	$y=0.1993x+0.0161$	0.997	0.006	0.020
PFNA	0.1—50	$y=0.2244x+0.0042$	0.996	0.006	0.018
PFDA	0.1—50	$y=0.2412x+0.0073$	0.998	0.003	0.011
PFUdA	0.1—50	$y=0.2241x+0.0094$	0.998	0.007	0.022
PFDoA	0.1—50	$y=0.2457x+0.0026$	0.995	0.004	0.013
PFTTrDA	0.1—50	$y=0.2100x+0.0097$	0.995	0.008	0.027
PFHxS	0.1—50	$y=0.2224x+0.0045$	0.997	0.149	0.495
PFHpS	0.1—50	$y=0.2858x+0.0079$	0.996	0.008	0.025
PFOS	0.1—50	$y=0.1127x-0.0028$	0.995	0.036	0.120
PFNS	0.1—50	$y=0.2018x+0.0014$	0.995	0.004	0.012
PFDS	0.1—50	$y=0.2018x+0.0063$	0.996	0.002	0.007
PFDoS	0.1—50	$y=0.1595x+0.0034$	0.996	0.002	0.007

2.5 回收率与精密度

在胎便样品中分别添加 2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 20 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 浓度水平的标准物质以进行加标回收实验, 每个浓度水平平行测定 6 次, 计算回收率和相对标准偏差. 结果表明, 在 14 种 PFASs 中, 平均回收率为 65%—149%, 相对标准偏差为 3%—22%, 能满足定量分析的基本要求. 详细结果见表 4.

表 4 样品加标回收率结果

Table 4 Recovery results of spiked samples

化合物 Compound	加标浓度/ $(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$ Spiking concentrations	回收率/% Recovery rate	相对标准偏差/% RSD
6:2 Cl-PFESA	2	97	4
	5	93	5
	20	89	3
8:2 Cl-PFESA	2	99	4
	5	97	6
	20	94	3
PFOA	2	113	13
	5	79	19
	20	78	3
PFNA	2	88	8
	5	81	4
	20	82	4
PFDA	2	93	8
	5	87	6
	20	87	6
PFUdA	2	88	5
	5	84	4

续表 4

化合物 Compound	加标浓度/(ng·g ⁻¹) Spiking concentrations	回收率/% Recovery rate	相对标准偏差/% RSD
PFUdA	20	84	6
	2	79	13
PFDoA	5	72	13
	20	75	14
PFTrDA	2	98	20
	5	77	19
	20	93	16
PFHxS	2	65	12
	5	87	11
	20	93	5
PFHpS	2	144	10
	5	149	8
	20	128	8
PFOS	2	136	22
	5	100	8
	20	93	18
PFNS	2	115	5
	5	114	3
	20	99	19
PFDS	2	99	6
	5	107	4
	20	102	4
PFDoS	2	82	16
	5	72	12
	20	94	7

2.6 基质效应评估

基质效应(Matrix Effect, ME)在定量分析过程中会影响定量的准确度,会对目标化合物的定量结果造成一定的影响,而胎便中的组分较为复杂,因此在使用 HPLC-MS/MS 进行定量分析时需要考虑其所产生的基质效应.按照文献方法^[30],以胎便基质和纯溶剂基质配制两条浓度为 0.1、0.5、1、2.5、5、10、25、50 μg·L⁻¹ 的曲线,并按如下计算基质效应:基质效应(ME) = |(基质匹配校准曲线斜率/纯溶剂标准曲线斜率) - 1| × 100%.当 ME < 20% 时,为弱基质效应,可忽略,无需采取补偿措施;当 20% ≤ ME < 50% 时,为中等程度基质效应,当 ME > 50% 时,为强基质效应,以上两种情况均需采取补偿措施.结果如表 5 所示,多数化合物经处理后具有弱基质效应,定量时可忽略基质效应所带来的影响.但对于经处理后具有中等程度基质效应的化合物(PFHpS、PFDoA、PFOS)来说,则需要考虑基质效应对定量结果的影响,因此需要基质效应曲线来对定量结果进行校准.

表 5 各分析物基质效应评价

Table 5 Matrix effect evaluation for each analyte

化合物 Compound	溶剂曲线斜率 Slope of solvent curve	基质效应曲线斜率 Slope of the matrix effect curve	基质效应/% Matrix effect	基质效应评价 Matrix effect evaluation
6:2 Cl-PFESA	1.6618	1.3932	16	弱基质效应
8:2 Cl-PFESA	1.1880	1.0309	13	弱基质效应
PFOA	0.2074	0.1993	4	弱基质效应
PFNA	0.2052	0.2244	9	弱基质效应

续表 5

化合物 Compound	溶剂曲线斜率 Slope of solvent curve	基质效应曲线斜率 Slope of the matrix effect curve	基质效应/% Matrix effect	基质效应评价 Matrix effect evaluation
PFDA	0.2170	0.2412	11	弱基质效应
PFUdA	0.2003	0.2241	12	弱基质效应
PFDoA	0.1862	0.2457	32	中等程度基质效应
PFTTrDA	0.1816	0.2100	16	弱基质效应
PFHxS	0.2109	0.2224	5	弱基质效应
PFHpS	0.2317	0.2858	23	中等程度基质效应
PFOS	0.0836	0.1127	35	中等程度基质效应
PFNS	0.1852	0.2018	9	弱基质效应
PFDS	0.2191	0.2018	8	弱基质效应
PFDoS	0.1858	0.1595	14	弱基质效应

2.7 实际样品测定

使用本方法测定了 10 份胎便样品,同时设置了 1 个过程空白样品,结果如表 6,除 8:2 Cl-PFESA、PFDoS 未检出外,其余物质均有检出. PFOA 和 PFHxS 的检出率为 100%,浓度分别为 0.064—0.33 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、0.53—2.49 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. PFOS 的检出率为 80%,浓度为 <MDLs—1.78 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 其它化合物的检出率均在 10%—70% 之间,浓度为 <MDLs—0.17 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间. 上述结果说明胎便可作为有效的生物样本,评估 PFASs 的宫内暴露,同时胎便中 PFASs 的浓度在一定程度上指示了新生儿在 PFASs 不同单体代谢速率上的差异. 考虑到 PFASs 经母体暴露于胎儿经历了复杂的传输、转运、代谢等过程,因此以胎便中 PFASs 的赋存监测作为切入点,开展胎儿 PFASs 产前暴露水平和经胎盘机制的相关研究,对于评估胎儿的产前暴露风险具有重要意义.

表 6 14 种 PFASs 在胎便中的测定值

Table 6 Determination concentration of 14 kinds of PFASs in meconium

化合物 Compounds	检出率/% Detection rate	浓度/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) Concentrations				
		最小值 Min	第一四分位数 P ₂₅	中位数 Median	第三四分位数 P ₇₅	最大值 Max
6:2 Cl-PFESA	20	<MDLs	<MDLs	<MDLs	<MDLs	0.073
8:2 Cl-PFESA	0	<MDLs	<MDLs	<MDLs	<MDLs	<MDLs
PFOA	100	0.064	0.083	0.106	0.126	0.326
PFNA	70	<MDLs	<MDLs	0.008	0.013	0.029
PFDA	20	<MDLs	<MDLs	<MDLs	<MDLs	0.018
PFUdA	60	<MDLs	<MDLs	0.015	0.036	0.089
PFDoA	30	<MDLs	<MDLs	<MDLs	<MDLs	0.007
PFTTrDA	70	<MDLs	<MDLs	0.015	0.093	0.173
PFHxS	100	0.531	1.244	1.633	1.826	2.486
PFHpS	60	<MDLs	<MDLs	<MDLs	0.028	0.073
PFOS	80	<MDLs	0.036	0.508	0.669	1.778
PFNS	30	<MDLs	<MDLs	<MDLs	0.010	0.079
PFDS	10	<MDLs	<MDLs	<MDLs	<MDLs	0.101
PFDoS	0	<MDLs	<MDLs	<MDLs	<MDLs	<MDLs

3 结论(Conclusion)

本研究通过优化胎便样品前处理过程中的提取溶液、洗脱溶液、固相萃取柱类型等影响因素,结

合高效液相色谱串联质谱仪器, 建立了同时测定胎便中 14 种 PFASs 的分析方法, 并系统评估了方法的回收率、精密度、检出限、定量限与基质效应. 结果表明该方法灵敏度高, 准确度和精密度较好. 本研究为未来系统性研究胎便中 PFASs 的赋存特征及暴露风险提供了技术基础.

参考文献 (References)

- [1] BUCK R C, FRANKLIN J, BERGER U, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2011, 7(4): 513-541.
- [2] LINDSTROM A B, STRYNAR M J, LIBELO E L. Polyfluorinated compounds: Past, present, and future[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 7954-7961.
- [3] HERZKE D, OLSSON E, POSNER S. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway - A pilot study[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(8): 980-987.
- [4] ZUSHI Y, HOGARH J N, MASUNAGA S. Progress and perspective of perfluorinated compound risk assessment and management in various countries and institutes[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2012, 14(1): 9-20.
- [5] GIESY J P, KANNAN K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(7): 1339-1342.
- [6] PAN G, ZHOU Q, LUAN X, et al. Distribution of perfluorinated compounds in Lake Taihu (China): Impact to human health and water standards[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 487: 778-784.
- [7] WANG P, LU Y L, WANG T Y, et al. Shifts in production of perfluoroalkyl acids affect emissions and concentrations in the environment of the Xiaoqing River Basin, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 307: 55-63.
- [8] TAN B, WANG T Y, WANG P, et al. Perfluoroalkyl substances in soils around the Nepali Koshi River: Levels, distribution, and mass balance[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(15): 9201-9211.
- [9] CHEN L, DAI Y Y, ZHOU C, et al. Robust matrix effect-free method for simultaneous determination of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances in crop and soil matrices[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(30): 8026-8039.
- [10] WONG F, SHOEIB M, KATSOYIANNIS A, et al. Assessing temporal trends and source regions of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in air under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP)[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 172: 65-73.
- [11] ZHAO P J, XIA X H, DONG J W, et al. Short- and long-chain perfluoroalkyl substances in the water, suspended particulate matter, and surface sediment of a turbid river[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 568: 57-65.
- [12] YAO Y M, SUN H W, GAN Z W, et al. Nationwide distribution of per- and polyfluoroalkyl substances in outdoor dust in mainland China from eastern to western areas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(7): 3676-3685.
- [13] HOUDE M, de SILVA A O, MUIR D C G, et al. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: An updated review PFCs in aquatic biota[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 7962-7973.
- [14] PAN C G, YU K F, WANG Y H, et al. Species-specific profiles and risk assessment of perfluoroalkyl substances in coral reef fishes from the South China Sea[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 450-457.
- [15] GAO K, ZHUANG T F, LIU X, et al. Prenatal exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and association between the placental transfer efficiencies and dissociation constant of serum proteins-PFAS complexes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(11): 6529-6538.
- [16] PENG L, XU W, ZENG Q H, et al. Distribution characteristics of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in human urines of acrylic fiber plant and chemical plant[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(48): 69181-69189.
- [17] 杨帆, 施致雄. 全氟辛酸磺酸和全氟辛酸的人群暴露水平和毒性研究进展 [J]. *环境与健康杂志*, 2014, 31(8): 730-734.
YANG F, SHI Z X. Human exposure and toxicity of perfluorooctyl sulfonate and perfluorooctanoic acid: A review of recent studies[J]. *Journal of Environment and Health*, 2014, 31(8): 730-734(in Chinese).
- [18] 司圆圆, 张卓婷, 王林钰, 等. 全氟化合物污染特征及生态风险评估 [J]. *化工管理*, 2020(34): 98-99.
SI Y Y, ZHANG Z T, WANG L Y, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of perfluorinated compounds[J]. *Chemical Management*, 2020(34): 98-99(in Chinese).
- [19] TRUDEL D, HOROWITZ L, WORMUTH M, et al. Estimating consumer exposure to PFOS and PFOA [J]. *Risk Analysis*, 2008, 28(2): 251-269.
- [20] FÁBELOVÁ L, BENEITO A, CASAS M, et al. PFAS levels and exposure determinants in sensitive population groups[J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137530.
- [21] CARIOU R, VEYRAND B, YAMADA A, et al. Perfluoroalkyl acid (PFAA) levels and profiles in breast milk, maternal and cord serum of French women and their newborns[J]. *Environment International*, 2015, 84: 71-81.
- [22] VIZCAINO E, GRIMALT J O, FERNÁNDEZ-SOMOANO A, et al. Transport of persistent organic pollutants across the human placenta[J]. *Environment International*, 2014, 65: 107-115.

- [23] GARERI J, KLEIN J, KOREN G. Drugs of abuse testing in meconium[J]. *Clinica Chimica Acta*, 2006, 366(1/2): 101-111.
- [24] MEYER-MONATH M, CHATELLIER C, ROUGET F, et al. Development of a multi-residue method in a fetal matrix: Analysis of meconium[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(30): 7785-7797.
- [25] PAN Y, WANG J, YEUNG L W Y, et al. Analysis of emerging per- and polyfluoroalkyl substances: Progress and current issues[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 124: 115481.
- [26] LI M, YANG Z X, YANG M, et al. Determination of furfural in beer by high-performance liquid chromatography with solid-phase extraction[J]. *Journal of the Institute of Brewing*, 2009, 115(3): 226-231.
- [27] 杨松, 邹楠, 高云, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法检测环境水体中 18 种农药残留 [J]. *色谱*, 2020, 38(7): 826-832. YANG S, ZOU N, GAO Y, et al. Determination of 18 pesticide residues in environmental water by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(7): 826-832(in Chinese).
- [28] LI Y, FENG X, ZHOU J, et al. Occurrence and source apportionment of novel and legacy poly/perfluoroalkyl substances in Hai River Basin in China using receptor models and isomeric fingerprints[J]. *Water Research*, 2020, 168: 115145.
- [29] LIU M L, DONG F F, YI S J, et al. Probing mechanisms for the tissue-specific distribution and biotransformation of perfluoroalkyl phosphinic acids in common carp (*Cyprinus carpio*)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(8): 4932-4941.
- [30] 黎娟, 乔庆东, 庄景新, 等. 改进的高效液相色谱-串联质谱方法同时测定动物性食品中 4 种 β_2 -受体激动剂残留 [J]. *色谱*, 2016, 34(2): 170-175. LI J, QIAO Q D, ZHUANG J X, et al. Simultaneous determination of the residues of four β_2 -agonists in animal foods by modified high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2016, 34(2): 170-175.