

LC-MS/MS法快速食品中3种双酚类食品污染物

Rapid Determination of Three Bisphenol Contaminants in Food by LC-MS/MS

刘青¹, 连琦², 杨总¹, 刘冰洁¹

Liu Qing¹, Lian Qi², Yang Zong¹, Liu Bingjie¹

¹ SCIEX Application Support Center, China;

² 江西省食品检验检测研究院;

Key words: Bisphenol

引言

双酚类 (Bisphenol, 简称BPA) 是工业上合成聚碳酸酯、环氧树脂、酚醛树脂等高分子材料的关键单体。近年来, 双酚A及其衍生物 (如双酚B、双酚S等) 在食品中的迁移问题日益突出, 已在动物性食品、饮料、蛋奶制品等多类食品中被检出。为有效控制相关食品安全风险, 我国已制定了《GB 5009.305-2025 食品安全国家标准 食品中双酚A、双酚F和双酚S的测定》方法标准, 为检测工作提供了明确的技术依据。本实验严格依据该标准进行前处理与方法验证, 回收率稳定在95.53-104.35%之间, 为食品安全风险监控提供了关键的技术支持。

该方法的主要优势与特点如下:

- 1. 稳定性好:** 通过系统优化色谱条件, 使峰形更佳, 保留时间更稳定, 显著提高了方法的耐用性;
- 2. 灵敏度高:** 方法实际灵敏度远低于标准规定的检出限, 能够充分满足各类检测需求;
- 3. 适用性强:** 经多次验证, 本方法已成功应用于肉及肉制品、水果、蔬菜、蛋及蛋制品等五种典型食品基质, 具备重要的参考与推广价值。

1. 实验方法

1.1 样品前处理

肉及肉制品、水产品、固态及半固态乳制品 (乳粉、发酵乳

等)、婴幼儿配方食品: 称取1 g试样 (精确至0.01 g), 置于50 mL聚丙烯离心管中, 加入50 μ L同位素内标混合使用液, 振荡混合后, 静置30 min。加入2 mL水, 涡旋振荡30 s, 再加入5 mL乙腈涡旋混匀。将混合液超声提取15 min, 在4℃下、10 000 r/min条件下离心10 min。取上清液置于玻璃氮吹管中, 于40℃下用氮气缓缓吹至约2 mL, 加入8 mL PBS溶液混匀, 待净化。

蛋、乳及液态乳制品: 称取1 g试样 (精确至0.01 g), 置于50 mL聚丙烯离心管中, 加入50 μ L同位素内标混合使用液, 振荡混合后, 静置30 min。加入5 mL乙腈, 涡旋混匀后超声提取15 min, 在4℃、10 000 r/min条件下离心10 min。取上清液置于玻璃氮吹管中, 于40℃下用氮气缓缓吹至约2 mL, 加入8 mL PBS溶液混匀, 待净化。

谷物及婴幼儿谷类辅助食品: 称取1 g试样 (精确至0.01 g), 置于50 mL聚丙烯离心管中, 加入50 μ L同位素内标混合使用液, 振荡混合后, 静置30 min。加入10 mL甲醇-水溶液 (80+20), 涡旋振荡30 s, 超声提取15 min, 在4℃、10 000 r/min条件下离心10 min。取上清液置于玻璃氮吹管中, 于40℃下用氮气缓缓吹至约2 mL, 加入8 mL PBS溶液混匀, 待净化。

蔬菜、水果: 称取1 g试样 (精确至0.01 g), 置于50 mL聚丙烯离心管中, 加入100 μ L盐酸溶液 (10+90) 混匀, 再加入50 μ L同位素内标混合使用液, 振荡混合后, 静置30 min。加入5 mL乙腈, 涡旋振荡30 s, 超声提取15 min, 在4℃、10 000 r/min条件下离心10 min。取上清液置于玻璃氮吹管中, 于40℃下用氮气缓缓吹至约2 mL, 加入8 mL PBS溶液混匀, 待净化。

饮料: 称取1 g试样 (精确至0.01 g), 置于2 mL聚丙烯离心管中, 加入50 μ L同位素内标混合使用液, 振荡混合后, 静置30 min。在4℃、10 000 r/min条件下离心10 min。取上清液至50 mL聚丙烯

离心管中，加入10 mL PBS溶液混匀，待净化。

注：澄清试样（如纯净水、矿泉水等）可不离心，直接加入PBS溶液混匀。

1.2 净化

将低温保存的免疫亲和柱恢复至室温，使柱内原有液体自然流尽。取全部待净化提取液过柱，令其自然流干，弃去全部流出液。再用10 mL水淋洗免疫亲和柱，待水滴完后，用真空泵抽干。加入1 mL甲醇进行洗脱，收集洗脱液于玻璃氮吹管中，在40 °C下用氮气缓缓吹干。随后准确加入0.40 mL甲醇，涡旋混合10 s，再准确加入0.60 mL水，涡旋混合后转移至2 mL聚丙烯离心管中，于10 000 r/min下离心5 min，取上清液供液相色谱-串联质谱仪测定。

2. 仪器条件

2.1 液相条件

色谱柱：Phenomenex Kinetex C18（100 × 2.1 mm, 2.6 μm）

流动相：A：0.1%甲酸水溶液；B：乙腈

流速：0.3 mL/min；柱温40°C

梯度洗脱，程序见表1。

表1. 液相洗脱梯度

Time (min)	A (%)	B (%)
0.0	95	5
4.0	5	95
5.5	5	95
5.6	95	5
7.0	95	5

2.2 质谱条件

离子源：电喷雾离子源

离子扫描模式：负离子模式（ESI-）

扫描方式：多反应监测（MRM）模式；

离子源温度：500 °C 气帘气：40 psi

离子化电压：-4500 V 碰撞气：8 psi

雾化气（GS1）：50psi 辅助加热器（GS2）：60 psi

化合物MRM离子对及参数见表2。

表2. 化合物MRM离子对参数

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 (V)	碰撞能量 (eV)
双酚A-1	227.1	212.1	-90	-24
双酚A-2	227.1	133	-90	-31
双酚A-IS	239.1	224	-90	-24
双酚S-1	249	108	-81	-28
双酚S-2	249	92	-81	-42
双酚S-IS	261	114	-81	-28
双酚F-1	199	93	-100	-28
双酚F-2	199	105	-100	-28

3. 实验结果与讨论

3.1 色谱条件优化

由于原标准方法采用等度洗脱，目标化合物出峰时间较早，且受基质干扰较为严重。为解决这一问题，本方案系统比较了不同品牌、不同型号的色谱柱以及流动相组成。优化后的色谱条件有效规避了基质干扰，并实现了目标化合物的良好分离，从而保障了定量结果的准确性。（见图1）

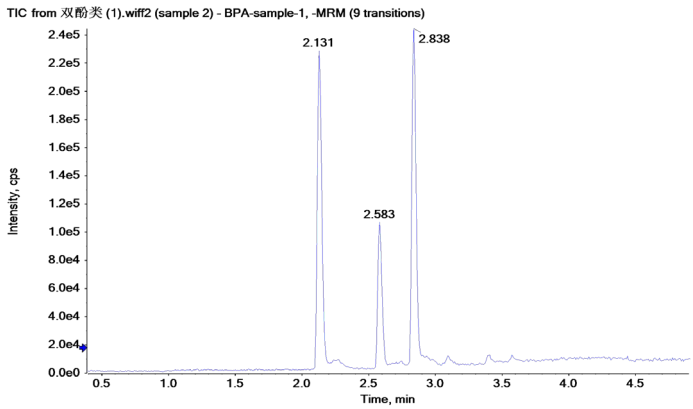


图1. 空白基质加标中3种双酚类化合物的提取离子流图

3.2 方法学考察

实验分别按照前述前处理方法，选取不同空白基质，在双酚A、双酚F定量限（1.0 μg/kg）和双酚S定量限（0.10 μg/kg）基础

上，分别添加1倍、2倍和5倍定量限三个浓度水平，每个浓度重复测定6次。结果显示，方法准确度在95.53%-104.35%之间，相对标准偏差小于1.74%（n=6）（表3）。实验结果表明该方法具有较好的准确度以及良好的稳定性。此外，基质加标标准曲线相关系数（r）均大于0.995（图2），说明线性关系良好。综上，本方法完全满足标准规定的定量检测要求。

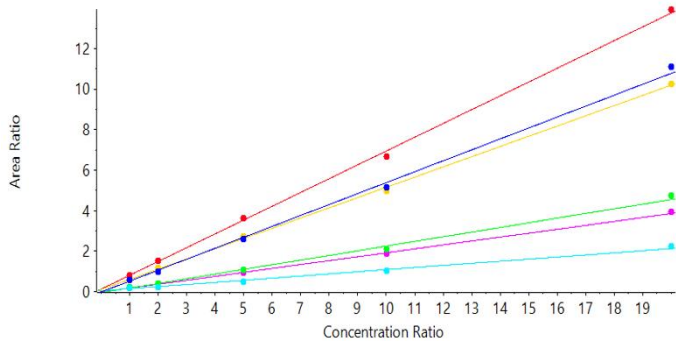


图2. 3种双酚类化合物回归曲线

4 小结

本研究建立了一种基于高效液相色谱-串联三重四级杆质谱技术（LC-MS/MS）的双酚类化合物快速定量分析方法。该方法涵盖了5种不同食品基质，并进行了系统验证。实验结果表明，该方法有效性好、定量结果准确性，对食品检测分析工作具有重要的参考价值。

表3.回收率及重复性实验（n=6）

基质名称	添加浓度 (μg/kg)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
肉类基质	1	98.21	1.82
	2	104.21	1.55
	10	89.56	1.48
鸡蛋	1	93.32	1.59
	2	95.36	1.65
	10	92.24	1.07
腐竹	1	87.39	1.39
	2	116.12	1.92
	10	108.35	1.83
黄瓜	1	111.24	1.98
	2	104.45	1.72
	10	106.64	1.85
饮用水	1	113.35	1.78
	2	99.36	1.23
	10	105.46	1.57

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2025 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-36693-A



SCIEX中国
北京分公司
北京市昌平区生命科学园科学园路
18号院A座一层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7201
传真：021-2419-7333
官网：sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话：020-8842-4017
官方微信：SCIEX-China