

食品接触材料中的12种酚类化合物的LC-MS/MS快速定量方法

A Rapid Quantitative Method of LC-MS /MS for 12 kinds of phenolic compounds in Food packaging material

李星霖¹, 金莉莉², 杨总¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹
Li Xinglin¹, Jin Lili², Yang Zong¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

SCIEX China¹

国家食品接触材料检测重点实验室 (常州)²

National Reference Laboratory for Food Contact Material (Changzhou)²

Keywords: SCIEX Triple Quad; Food packaging material; phenolic compound

引言

双酚A、壬基酚和辛基酚是典型的酚类环境雌激素。双酚A是生产聚碳酸酯塑料和环氧树脂的重要原料,涉及的产品包括食品包装材料、粘合剂等,也可用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂等精细化工产品。2008年,加拿大卫生部宣布双酚A为有害物质,禁止进口和销售含有双酚A的聚碳酸酯婴儿奶瓶。壬基酚和辛基酚被广泛用作纺织整理剂、塑料增塑剂等,涉及的产品包括食品包装材料、粘合剂等。壬基酚和辛基酚作为内分泌干扰物质,通过食物链进入人体,会在生物体内积累,对人体癌细胞生长及生殖能力均会造成严重影响,被欧盟列为优先危害物质。因此酚类化合物的测定对于保证人体健康有重要意义,也是目前食品领域的研究热点问题。本方案基于GB 31604.10-2016《食品接触材料及制品2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)迁移量的测定》和GB 31604.50-2020《食品接触材料及制品壬基酚迁移量的测定》等标准,采用SCIEX ExionLC™ 2.0+和Triple Quad™ System建立了食品包装材料中12种酚类化合物的快速定量方法,该方法具有以下几个特点:

1. 本方法覆盖度广,总共包含12种酚类化合物,远超出相关包装材料标准要求的种类。
2. 本方法灵敏度高,检测灵敏度可以达到pg级别以下,足以满足国标的要求。
3. 本方法效率高、重复性好、回收率高,正负切换同时检测12种酚类化合物只需要7分钟,以空白基质为溶剂,分别添加1 ng/mL、5 ng/mL和10 ng/mL三个浓度样品,每个浓度重复6份,加标回收

率均在82.1%~109.1%之间,相对标准偏差在5% (n=6) 以内。

1. 实验部分

1.1 样品前处理:

本方法迁移实验采用水基食品模拟物进行迁移,迁移试验的条件选择和操作步骤按照GB 31604.1和GB 5009.156的规定,选中空心制品(矿泉水瓶)采用全浸没法,加入80%容量的水,在40℃下迁移10天,移取迁移试验后得到的水基食品模拟物,通过0.2 μm滤膜过滤后,以供液相色谱-串联质谱仪测定。

1.2 色谱方法:

色谱柱: Phenomenex Kinetex F5, 2.6 μm, 100 mm × 3.0 mm

流动相: A: 水 (5 mM乙酸铵); B: 甲醇

柱温: 40℃

洗脱程序: 梯度洗脱 (表1)

表1. 液相洗脱梯度

Time (min)	Flow(mL/min)	B (%)
0	0.3	50
1	0.3	70
2	0.3	90
5	0.3	90
5.1	0.3	50
7	0.3	50

1.3 质谱方法:

扫描方式: 电喷雾电离 (electrospray ionization, ESI), 正/负离子模式

离子源参数:

气帘气 (CUR) : 30 psi; 碰撞气 (CAD) : 9 ;
 喷雾电压 (IS) : 5500V/-4500 V; 离子源温度 (TEM) : 550 °C ;
 雾化气 (GAS1) : 50 psi; 辅助加热气 (GAS2) : 55 psi ;
 MRM离子对见附表

2. 实验结果:

2.1. 色谱条件优化

实验详细优化了色谱条件, 比较了不同品牌、不同型号的色谱柱以及流动相, 最终选择的色谱柱是Phenomenex Kinetex F5, 2.6 μm , 100 mm \times 3.0 mm, 流动相为A为5 mmol/L乙酸铵溶液, B为甲醇, 兼顾了各化合物的峰型和灵敏度 (如图1所示), 并且有效的避开基质干扰, 使定量结果更准确。

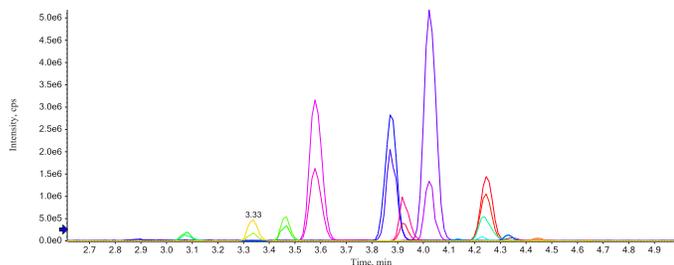


图1. 12种酚类化合物的提取离子流色谱图

2.2. 线性、回收率和重复性考察

以空白水基食品模拟物为溶剂, 分别添加1 ng/mL、5 ng/mL和10 ng/mL三个浓度样品, 每个浓度重复6份, 加标回收率均在82.1%~109.1%之间, 相对标准偏差 (RSD%) 在5% (n=6) 以内, 实验结果表明该方法具有较好的回收率以及良好的稳定性 (如表2所示)。12种酚类化合物的基质加标曲线回归系数均达到0.995以上 (如图2所示), 表明线性良好。该实验方法足以满足标准GB 31604.50-2020和GB 31604.10-2016的定量检测要求。

表2. 12种酚类化合物在不同浓度下的加标回收率结果

序号	化合物名称	1 ng/mL		5 ng/mL		10 ng/mL	
		回收率%	RSD %	回收率%	RSD %	回收率%	RSD %
1	双酚F-二缩水甘油醚	88.7	4.67	109.1	2.97	103.5	2.80
2	双酚A-二缩水甘油醚	96.0	2.33	103.2	3.02	91.9	2.58
3	双酚A-(2,3-二羟基丙基)缩水甘油醚	87.3	3.73	90.9	2.66	105.4	2.35
4	双酚A-双(3-氯-2-羟丙基)甘油醚	101.0	4.60	95.7	3.25	98.7	1.11
5	3-ring noge	87.9	3.19	83.6	3.94	107.9	1.47
6	4-ring noge	-	-	108.9	4.41	93.5	2.69
7	双酚A	86.5	3.45	97.8	2.32	102.2	1.36
8	双酚B	108.8	2.91	87.4	2.85	85.9	2.60
9	双酚F	105.9	4.30	83.6	3.45	91.3	2.87
10	壬基酚	91.2	4.77	82.1	4.59	97.6	2.76
11	辛基酚	94.5	3.46	87.2	3.26	102.6	1.54
12	对特辛基酚	-	-	89.1	4.39	103.8	2.19

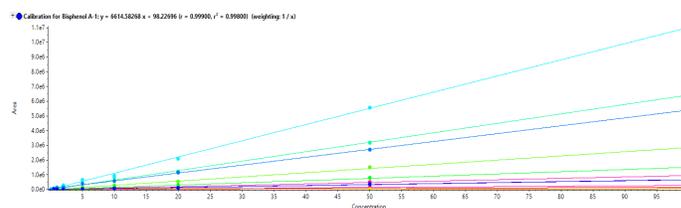


图2. 12种酚类化合物的标准曲线

3. 小结

本文采用SCIEX ExionLC™ 2.0+和SCIEX Triple Quad™ System建立了食品包装材料中12种酚类化合物的快速定量方法, 该方法详细优化了色谱质谱条件, 具有覆盖范围广, 灵敏度高, 分析速度快, 重现性好等特点。该方法足以满足标准GB 31604.50-2020和GB 31604.10-2016的定量检测要求, 对于食品包材中酚类化合物的分析检测具有重要的参考意义。

附表. 12种酚类化合物质谱离子对列表

序号	化合物名称	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	DP (V)	CE (eV)
1	双酚F-二缩水甘油醚	330.1	163.2	31	19
		330.1	133.2	31	10
2	双酚A-二缩水甘油醚	358.1	191.2	36	18
		358.1	135.1	36	10
3	双酚A-(2,3-二羟基丙基)缩水甘油醚	376.1	209.1	37	19
		376.1	135.1	37	10
4	双酚A-双(3-氯-2-羟丙基)甘油醚	430.1	227	32	18
		430.1	135.2	32	10
5	3-ring noge	492.2	163	90	27
		492.2	145	90	31
6	4-ring noge	654	163	100	34
		654	207	100	33
7	双酚A	227.1	212.1	-90	-24
		227.1	133	-90	-31
8	双酚B	241.1	212.1	-100	-22
		241.1	110.9	-100	-37
9	双酚F	199	93	-100	-28
		199	105	-100	-28
10	壬基酚	219.2	133.1	-100	-40
		219.2	147.1	-100	-34
11	辛基酚	205.1	106.1	-70	-24
		205.1	133.1	-70	-29
12	对特辛基酚	205.1	133.1	-70	-29
		205.1	106.1	-70	-24

参考文献:

1. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则, GB 31604.1-2015
2. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则, GB 5009.156-2016
3. 食品接触材料及制品2,2-(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)迁移量的测定, GB 31604.10-2016
4. 食品接触材料及制品壬基酚迁移量的测定, GB 31604.50-2020

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. 或在和美国/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2022 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-14598-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5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: 021-2419-7200
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江西路15号
珠江城1907室
电话: 020-8510-0200
传真: 020-3876-0835
官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)