

食品接触材料中的29种芳香胺的LC-MS/MS快速定量方法

A Rapid Quantitative Method of LC-MS /MS for 29 kinds of Aromatic Amines 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; Aromatic Amines

引言

芳香胺是一类化合物, 其中最简单的形式是苯胺。大部分芳香胺都不会威胁人类的健康, 但某些物质却是已知的人类致癌物。比如苯胺对人体具有毒性作用, 仅少量就能引起中毒。它主要通过皮肤、呼吸道和消化道进入人体内, 不仅能使氧合血红蛋白变为高铁血红蛋白从而降低血液的载氧能力, 使组织细胞缺氧而窒息, 造成中枢神经系统、心血管系统和其它脏器损害, 而且苯胺类化合物还具有致癌作用。因此芳香胺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GB31604.52-2021《食品接触材料及制品芳香族伯胺迁移量的测定》标准, 采用SCIEX ExionLC™ 2.0+和Triple Quad™ system建立了食品包装材料中29种芳香胺类化合物的快速定量方法, 该方法具有以下几个特点:

1. 本方法覆盖面广, 总共包含29种芳香胺化合物, 足以满足相关标准的要求。
2. 本方法灵敏度高, 灵敏度达到pg级别以下, 足以满足相关标准的要求。
3. 本方法效率高、重复性好、回收率高。检测29种芳香胺类化合物只需要10分钟, 以空白基质为溶剂, 分别添加0.5 ng/mL、1 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81.2%~107.1%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4%乙酸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4%乙酸, 在40℃下迁移10天, 移取迁移试验后得到的食品模拟物, 用针式尼龙过滤器过滤后, 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, 150 mm × 3.0 mm

流动相: A: 水 (0.05%甲酸); B: 乙腈

柱温: 40℃

洗脱程序: 梯度洗脱 (表1)

表1. 液相梯度洗脱

Time (min)	Flow(mL/min)	B (%)
0	0.4	10
2	0.4	70
5	0.4	95
7	0.4	95
7.1	0.4	10
10	0.4	10

1.3. 质谱方法:

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

离子源参数:

气帘气 (CUR): 30 psi; 碰撞气 (CAD): 9;

喷雾电压 (IS): 4000 V; 离子源温度 (TEM): 600 °C;

雾化气 (GAS 1): 65 psi; 辅助加热气 (GAS 2): 60 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 × 3.0 mm, 流动相为A为0.05%甲酸水溶液, B为乙腈, 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。

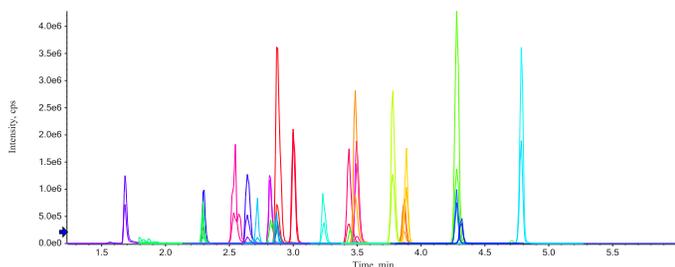


图1. 29种芳香伯胺的提取离子流色谱图

2.2. 线性、回收率和重复性考察

以空白4%乙酸食品模拟物为溶剂, 分别添加0.5 ng/mL、1 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81.2%~107.1%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。29种芳香胺化合物的基质加标曲线回归系数均达到0.996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 31604.52-2021的定量检测要求。

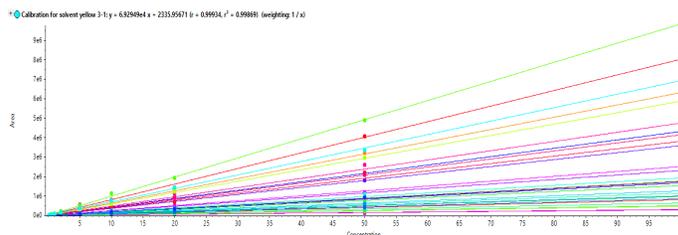


图2. 29种芳香伯胺的标准曲线

3. 小结

本文采用SCIEX ExionLC™ 2.0+和SCIEX Triple Quad™ system建立了食品迁移物种芳香伯胺的快速检测方法, 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 31604.52-2021的定量检测要求, 对于食品包材中芳香胺类化合物的分析检测具有重要的参考意义。

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. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 芳香族伯胺迁移量的测定, GB31604.52-2021

附表. 29种芳香伯胺的质谱离子对列表

化合物名称	Q1(m/z)	Q3(m/z)	DP(V)	CE(eV)
4-氨基联苯	170.2	152.1	80	23
	170.2	153.1	80	36
联苯胺	185.2	168.2	80	28
	185.2	167.1	80	38
4-氯-2-甲基苯胺	142.1	125.0	80	31
	142.1	89.1	80	48
2-萘胺	144.1	127.1	80	30
	144.1	77.1	80	29

附表. 29种芳香伯胺的质谱离子对列表 (续)

化合物名称	Q1(m/z)	Q3(m/z)	DP(V)	CE(eV)
邻氨基偶氮甲苯	226	91.1	70	23
	226	121.1	70	47
2-氨基-4-硝基甲苯	153.1	107.1	80	24
	153.1	89.1	80	29
对氯苯胺	128.1	93.1	80	23
	128.1	111.1	80	23
4-甲氧基间苯二胺	139.1	124.1	70	31
	139.1	108.1	70	63
4,4'-二氨基二苯甲烷	199.2	106.1	80	30
	199.2	77	80	40
3,3'-二氯联苯胺	253.1	217	100	46
	253.1	182.1	100	27
3,3'-二甲基联苯胺	213.2	180.1	100	33
	213.2	196.1	100	34
4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯基甲烷	227.2	120.2	100	22
	227.2	178.1	100	31
3-氨基对甲苯甲醚	138.2	123.1	70	27
	138.2	106.1	70	44
4,4'-二氨基二苯醚	201.2	108.1	90	30
	201.2	80	90	26
4,4'-二氨基二苯硫醚	217.2	124.1	90	25
	217.2	200	90	23
邻甲苯胺	108.1	91	75	21
	108.1	93	75	38
2,4-二氨基甲苯	123.1	106.1	100	31
	123.1	77.1	100	23

化合物名称	Q1(m/z)	Q3(m/z)	DP(V)	CE(eV)
2,4,5-三甲基苯胺	136.2	91.1	80	23
	136.2	121.1	80	39
邻甲氧基苯胺	124.1	109.1	70	27
	124.1	80.2	70	33
对氨基偶氮苯	198.2	77.1	70	34
	198.2	93.2	70	34
2,4-二甲基苯胺	122.2	77.1	80	22
	122.2	105.1	80	25
2,6-二甲基苯胺	122.2	105.1	80	25
	122.2	77	80	22
苯胺	94	77.1	70	22
	94	51.1	70	31
对苯二胺	109.2	92.1	70	42
	109.2	65.2	70	35
4,4'-二氨基-3,3'-二氯二苯甲烷	267.2	195.2	90	43
	267.2	140.1	90	26
3,3'-二甲氧基联苯胺	245.2	187.2	90	26
	245.2	230.1	90	42
2-[(4-氨基苯)甲基]苯胺	199.2	106.1	80	30
	199.2	77	80	40
2,2'-亚甲基二苯胺	199.2	106.1	80	30
	199.2	77	80	40
间苯二胺	109.2	92.1	70	42
	109.2	65.2	70	35

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. 或在英国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2022 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-14599-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