

X500R QTOF系统在包装材料提取物筛查中的应用

Application in Screening of Packaging Material Extracts Based on X500R QTOF High Resolution Mass Spectrometry

刘青¹, 陈慧敏¹, 金莉莉², 曾严², 刘桂平², 杨总¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹

Liu Qing¹, Chen Huimin¹, Jin Lili², Zeng Yan², Liu Guiping², Yang Zong¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

¹SCIEX 上海; ²常州海关包装材料材国家重点实验室 常州

¹SCIEX China; ²Packaging Materials Key Laboratory of Changzhou Customs

Keywords: X500R QTOF, packaging material, extracts, screening

引言

包装材料由于生产过程中使用的不同“添加剂”在长期接触食品/药品后迁移出的化合物会污染其中的内容物, 从而影响其安全性和品质, 这些有害物质可能通过饮食或给药进入人体, 给消费者的健康甚至生命安全带来潜在的威胁。近年来, 已有相关文献报道在尿液和唾液等体液中检测到常见包装材料添加剂, 如抗氧化剂、光稳定剂、增塑剂、光敏剂、双酚类、阻燃剂等。

目前已报道的有关包装材料中提取物的检测方法包括气相色谱法 (GC)、高效液相色谱法 (HPLC)、气相色谱-质谱法 (GC-MS) 及液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS) 等多种手段; 但目前方法只针对特定的某类或某几类添加剂, 实际的工作中, 食品和药品包装材料中的常见添加剂/可溶出物种类繁多、数量可达数百种, 建立快速高效的针对食药包装材料的溶出物/提取物筛查方案对于保障食品和药品安全具有重要的意义。本文基于新型高分辨质谱X500R QTOF系统建立了食药包装材料中常见添加物/溶出物的筛查方案。

该方法具有以下特点:

- 1、高分辨质谱X500R系统在超快的扫描速度下 (100Hz), 采用信息依赖性 (IDA) 扫描, 可以一针进样同时获得包材提取物中丰富全面的高分辨一级和二级质谱图, 实现同时定性和定量, 并结合动态背景扣除技术 (DBS) 保证采集二级信息的有效性;
- 2、建立了275种专门的包材提取物高分辨二级谱库, 种类齐全, 包含了增塑剂、抗氧化剂、硫化剂、荧光剂、光敏剂、紫外稳定

剂、全氟类、双酚类、芳香胺、亚硝胺、分散染料、荧光增白剂、遮光剂等十大大类;

- 3、基于智能模块化SCIEX OS软件, 对于目标物筛查采用一级质量偏差、保留时间、同位素分布、二级谱图匹配四大关“红绿灯式”的筛查方法, 简便的工作流程让包材提取物筛查更高效; 结合 OS 软件的分子式拟合Formular Finder、碎片的自动化匹配 Fragment Pane、ChemSpider数据库的匹配等智能化的功能为完全未知物的结构解析提供了有效的手段;

1、实验方法

液相方法:

流动相A: 水 (5 mM NH₄AC) 流动相B: 乙腈

色谱柱: Phenomenex C18

流速: 0.4 mL/min;

柱温: 40 °C;

洗脱程序: 梯度洗脱

质谱方法:

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

扫描方式: TOF MS_IDA_MS/MS; IS电压: 5500 V / -4500 V;

气帘气CUR: 35 psi; 源温度TEM: 550°C;

碰撞气CAD: 中; 喷雾气GS1: 55 psi;

辅助加热气GS2: 60 psi; 去簇电压DP: ± 80 V;

碰撞能量: 35 ± 15 eV

一级质谱图扫描范围: 60-1000 Da

二级质谱图扫描范围: 35-1000 Da

2、样品前处理

依照食品和药品包材相关模拟条件溶剂和温度对塑料、塑料塞、纸质包装材料进行溶出提取，提取液直接过膜上机检测。

3、结果与讨论

实验经过详细的色谱条件优化，所有的化合物得到较好的峰形及分离，275种包装材料中可提取物/溶出物提取离子色谱图如图1所示。对于靶向的筛查，SCIEX OS软件导入列表后自动根据目标化合物的高分辨一级质量误差、保留时间、同位素分布和高分辨的二级质谱的谱库匹配四大关进行锁定，通过“红绿灯式”的筛查方式，快速确证样本中的筛查结果（如图2）。

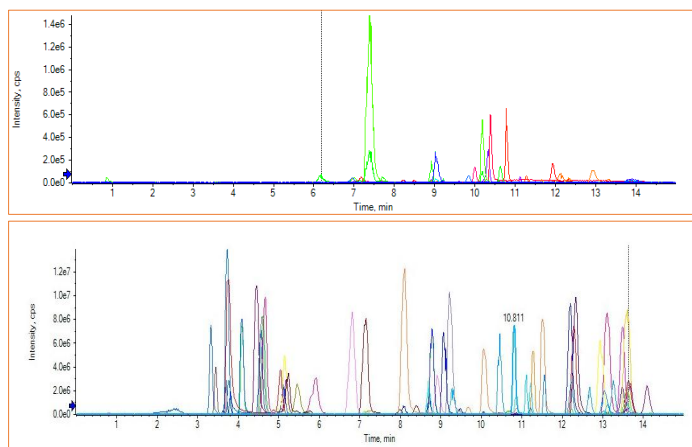


图1. 提取离子流图（上图负离子，下图正离子）

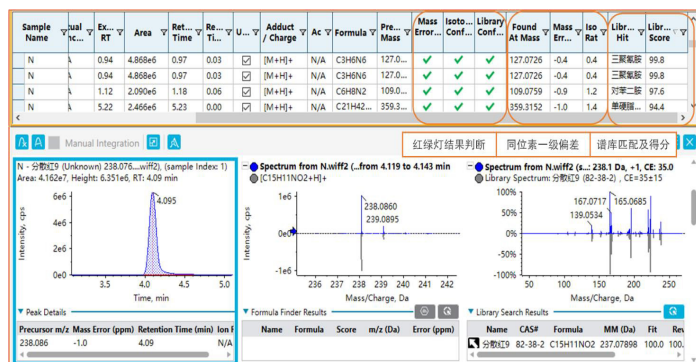


图2. 目标化合物筛查

对于非目标物筛查，通过将样品导入SCIEX OS软件自动完成化合物一级质谱图峰的提取，软件会自动根据同位素峰进行拟合分子式，并且会将相应的二级质谱图自动链接ChemSpider检索可能的结构，同时关联二级碎片进行结构解析。从图3示例中显示软件根据化合物的一级同位素峰会自动拟合化合物分子式为C₂₄H₂₁NO₂，然后自动链接到 ChemSpider进行结构检索，结合该化合物二级质谱信息进行结构匹配和解析，解析结果显示其中排首位的化合物奥利克林的3个主要碎片都能准确匹配且偏差较小，通过该方法为未知物的简析提供简便快速的途径。

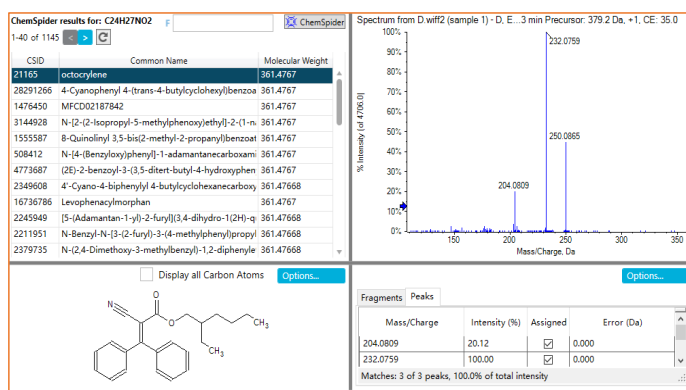


图3. 自动链接ChemSpider进行谱库检索

实际样本的分析：实验对塑料和纸盒包装材料进行溶出提取，提取溶剂95%甲醇50%甲醇，提取溶液经过膜直接上样分析，基于优化后高分辨筛查方法，可从塑料、纸质包材中分别快速筛查鉴定出22种、17种提取物（见表2），主要为常见的塑化剂、抗氧化剂等常见添加剂。

表2. 塑料、纸质包材中筛查鉴定出的化合物信息

化合物名称 (样品1)	化学式	化合物名称 (样品2)	化学式
1-萘氨基苯	C ₁₆ H ₁₃ N	甲苯-2,6-二异氰酸酯	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂
2,2'-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	C ₁₄ H ₁₂ O ₄	4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂
2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	甲苯-2,4-二异氰酸酯	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂
5-甲基苯并三氮唑	C ₇ H ₇ N ₃	萘-1,5-二异氰酸酯	C ₁₂ H ₆ N ₂ O ₂
分散橙3	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂	六亚甲基二异氰酸酯	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂
分散橙76	C ₁₇ H ₁₅ Cl ₂ N ₅ O ₂	己二酸二甲酯	C ₈ H ₁₄ O ₄

表2. 塑料、纸质包材中筛查鉴定出的化合物信息 (续)

化合物名称 (样品1)	化学式	化合物名称 (样品2)	化学式
2-(N-甲基全氟辛烷磺酰氨基)乙酸	C ₁₁ H ₆ F ₁₇ NO ₄ S	己二酸二丁酯	C ₁₄ H ₂₆ O ₄
2-(N-乙基全氟辛烷磺酰氨基)乙酸	C ₁₂ H ₈ F ₁₇ NO ₄ S	4-氟二苯甲酮	C ₁₃ H ₉ FO
2,4-二羟基二苯甲酮	C ₁₃ H ₁₀ O ₃	4,4'-二氯二苯甲酮	C ₁₃ H ₈ Cl ₂ O
2-氨基甲苯-5-磺酸	C ₁₁ H ₅ F ₁₇ O ₂	4,4'-二溴二苯甲酮	C ₁₃ H ₈ Br ₂ O
4-己基间苯二酚	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	二苯砜	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S
N-甲基全氟辛烷磺酰胺	C ₉ H ₄ F ₁₇ NO ₂ S	4,4'-二羟基二苯甲酮	C ₁₃ H ₁₀ O ₃
抗氧化剂2246	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	1,2-苯并异噻唑-3 (2H)-酮 (噻霉酮)	C ₇ H ₅ NOS
六氟双酚A	C ₁₅ H ₁₀ F ₆ O ₂	对苯二甲酸	C ₈ H ₆ O ₄
全氟己基乙基磺酸	C ₈ H ₅ F ₁₃ O ₃ S	三聚氰胺	C ₃ H ₆ N ₆
全氟辛基磺酰胺	C ₈ H ₂ F ₁₇ NO ₂ S	双氯酚	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ O ₂
双酚AP	C ₂₀ H ₁₈ O ₂	己二酸	C ₆ H ₁₀ O ₄
双酚BP	C ₂₅ H ₂₀ O ₂		
双酚C	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ O ₂		
双酚OPPA	C ₂₇ H ₂₄ O ₂		
双酚P	C ₂₄ H ₂₆ O ₂		
棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		

4、小结

本文采用高分辨质谱X500R系统建立了包材中提取物的快速筛查方法。针对包材提取物专门建立了275种高分辨二级谱库，种类齐全，对于日常食品药品包装材料的快速筛查工作具有重要的参考意义。

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. 或在美和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2022 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT11-14522-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