

三重四极杆气质联用法 (TSQ8000) 测定食品包装材料中16种多环芳烃

李春丽 李杰 明红 赛默飞世尔科技(中国)有限公司

1. 前言

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons PAHs) 是煤, 石油, 木材, 烟草, 有机高分子化合物等有机物不完全燃烧时产生的含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物, 是一类广泛存在于环境中的有机污染物。迄今已发现200多种PAHs, 其中相当部分具有致癌性, 如苯并[α]芘, 苯并[α]蒽等。国际癌症研究中心(IARC) 于1976年列出94种对实验动物致癌的化合物, 其中15种属于多环芳烃, 由于苯并[α]芘是第一个被发现的环境化学致癌物, 且致癌性很强, 故常以苯并[α]芘作为多环芳的代表, 它占全部致癌性多环芳烃1%-20%。

食品中PAHs污染, 一方面由于环境的污染使各种食品加工原材料带上了PAHs, 另一方面由于不当的加工方式也有可能受到PAHs的污染, 比如食品加工过程中受机油和食品包装材料等的污染, 或者食品成分在高温烹调加工时发生热解反应的污染等。本文主要介绍了采用赛默飞世尔科技全新一代三重四级杆气质联用仪 (TSQ 8000) 分析检测食品包装材料中16种多环芳烃的方法。通过二级质谱扫描充分减少了在复杂基质样品中的背景干扰影响, 提高了目标化合物的检测灵敏度, 该方法具有灵敏度高、稳定性好、线性范围宽等优点。

2. 实验部分

2.1 仪器和试剂

质谱仪器: TSQ8000质谱仪(赛默飞世尔科技, 美国);
气相色谱仪: Trace1310 GC配AI 1310自动进样器(赛默飞世尔科技, 美国);

色谱柱: TG-5MS 30m*0.25mm*0.25 μ m毛细管色谱柱 (带5m预柱);

试剂: 二氯甲烷, 农残级; 丙酮, 农残级;

塑料食品包装材料: 自购于超市。

2.2 仪器方法

气相方法:

柱温箱: 70°C保持1min, 以25°C/min升至140°C, 再以10°C/min的速率升至240°C, 最后以5°C/min升温升温到300°C, 保持3min; 进样口: 不分流进样, 不分流时间: 1min, 衬管: 惰性不分流 (货号: 453A1925), 进样口温度为270°C; 载气: 恒流, 1ml/min; 传输线: 280°C

质谱方法:

离子源温度为250°C, 采用 Acquisition-Timed方法, SRM扫描, 具体检测离子对如表1所示:

表1: 16种多环芳烃的质谱条件

No.	Name	中文名称	Parent	Product	CE	RT Time	Window
1	Naphthalene	萘	128	76.6	30	5.65	0.5
			128	102.1	20		
2	Acenaphthylene	芴烯	152	126	25	8.13	0.5
			152	151.1	15		
3	Acenaphthene	芴	153	126.6	25	8.46	0.5
			153	151.9	20		
4	Fluorene	芴	166	115	40	9.49	0.5
			166	165	15		
5	Phenanthrene	菲	178	151.9	20	11.56	0.5
			178	176	25		

6	Anthracene	蒽	178	151.9	20	11.67	0.5
			178	176.1	25		
7	Fluoranthene	荧蒽	101	88	10	14.31	0.5
			202	200.1	35		
8	Pyrene	芘	101	88	10	14.86	0.5
			202	200	35		
9	Benzo(a)anthracene	苯并(a)蒽	228	201.9	25	18.39	0.5
			228	226.1	30		
10	Chrysene	屈	113	112.5	10	18.50	0.5
			228	226.1	30		
11	Benzo(b)fluoranthene	苯并(b)荧蒽	126	113	10	22.02	0.5
			252	250.2	35		
12	Benzo(k)fluoranthene	苯并(k)荧蒽	126	113	10	22.12	0.5
			252	250.3	35		
13	Benzo(a)pyrene	苯并(a)芘	126	113	10	23.10	0.5
			252	250.1	35		
14	Indeno(1,2,3,c,d)pyrene	茚并o(1,2,3,c,d)芘	138	125	15	26.81	0.5
			276	274.1	40		
15	Benzo(g,h,i)perylene	苯并(g,h,i)花	139	125.9	10	26.94	0.5
			278	276.3	35		
16	Dibenz(a,h)anthracene	二苯并(a,h)蒽	138	137.2	15	27.70	0.5
			276	274.2	40		

2.3 塑料包装材料的前处理方法

2.3.1 将塑料包装材料剪碎，要求不超过2-3mm大小。

2.3.2 准确称取样品0.500 ± 0.001克于40毫升棕色玻璃瓶中，加入5毫升甲苯溶液，置于60℃水浴中超声萃取60分钟。

2.3.3 取上清液1毫升，经0.22 μm微孔滤膜过滤后，进GC/MS/MS分析,外标法定量。

3.2 色谱分离结果

由于多环芳烃的结构非常稳定，有些结构必须使用较高的碰撞能量才能进行有效的碎裂，否则难以打碎，我们通过Auto-SRM模式优化碰撞能量可以确定每个化合物SRM质谱条件（母离子-子离子-碰撞能量）见表1，在该条件下运行样品可得到16种多环芳烃的SRM质谱图见图2。

3. 实验结果分析

3.1 质谱条件的选择（Auto-SRM）

在气相色谱-三重串联四级杆质谱联用检测过程中，为了保证定性和定量的准确，必须对待测物的离子对（母离子和子离子）、碰撞能量、扫描时间、驻留时间及监测反应离子对的数目等一系列质谱参数进行优化，以期达到最佳的灵敏度。我们使用的TSQ8000气质联用仪，采用自带的Auto-SRM模式，一步步的自动完成所有化合物的仪器参数优化，其优化的仪器碰撞能量结果简单直观，显示如图1所示，大大节省了分析时间。

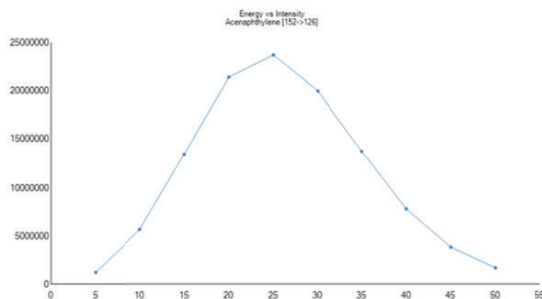


图1: Acenaphthylene 碰撞能量优化曲线图

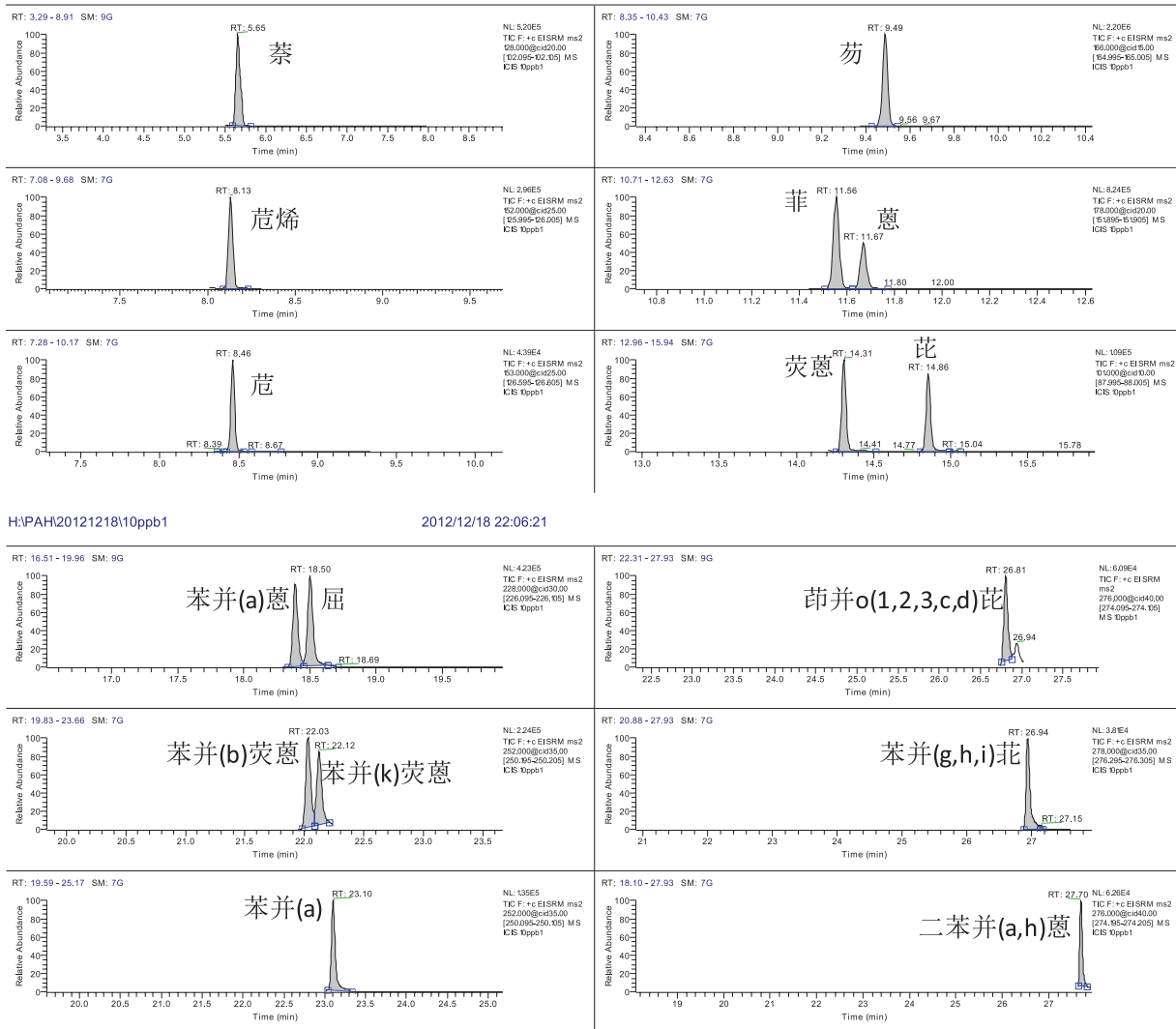


图2: 10ug/L 16种多环芳烃的色谱图

3.3 标准曲线及最低定量限

以二氯甲烷为溶剂，分别配制1ug/L，5ug/L，10ug/L，20ug/L，50ug/L，100ug/L的混标溶液，建立标准曲线，各化合物的标准曲线统计结果见表2，相关系数R2均大于0.991，表明这16种化合物的标准曲线线性良好。本次实验中16种多环芳烃的最低检测限为0.1ug/L，最低定量限为1ug/L见图3。

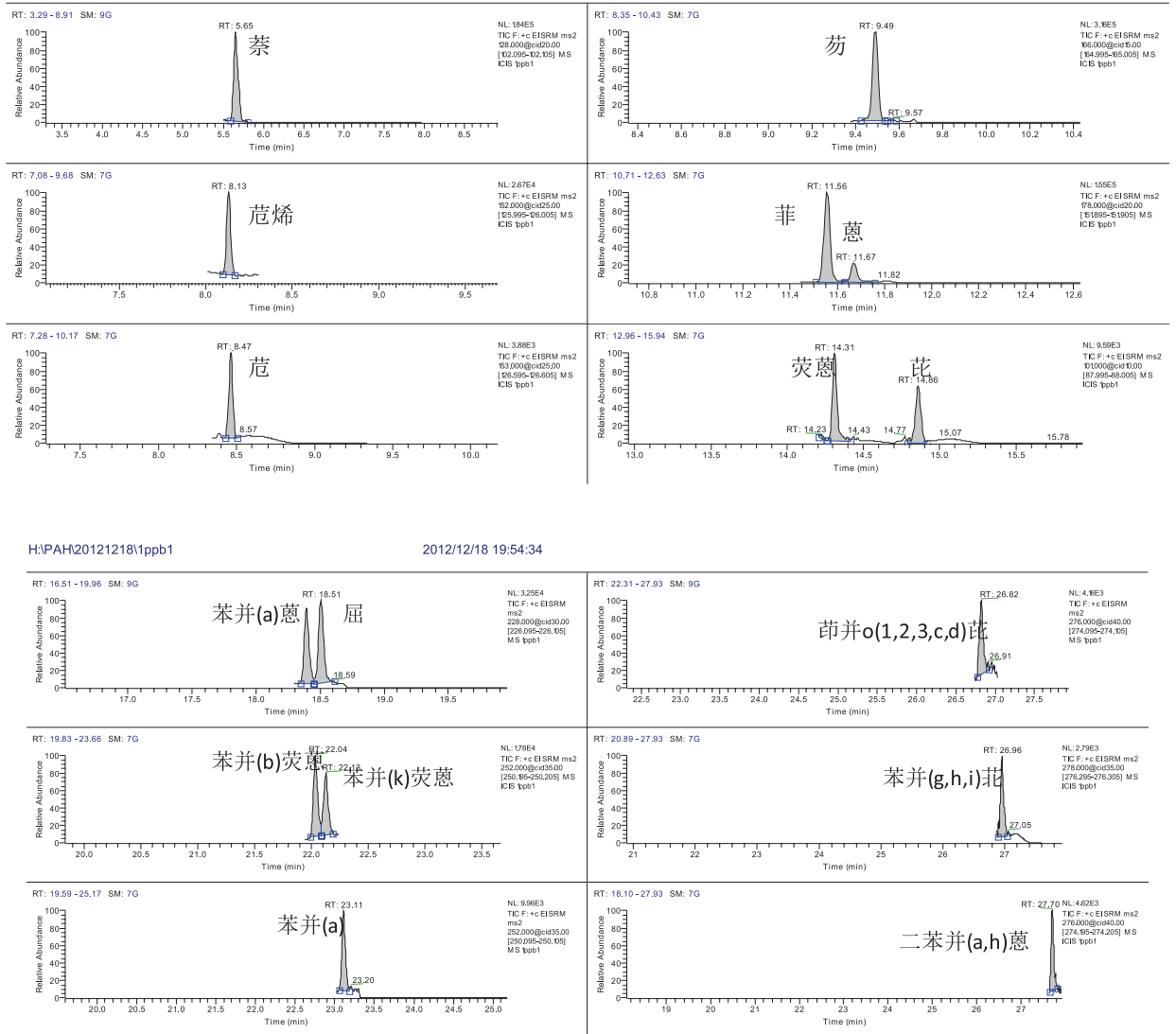


图3:1ug/L 16种多环芳烃的色谱图

表2: 16种多环芳烃的方法线性关系统计

No.	Name	中文名称	线性方程	R2
1	Naphthalene	萘	$Y=595485+110600*X$	0.993
2	Acenaphthylene	芴烯	$Y=12835.2+150122*X$	0.993
3	Acenaphthene	芘	$Y=128762+251528*X$	0.993
4	Fluorene	芴	$Y=314245+335290*X$	0.994
5	Phenanthrene	菲	$Y=215096+119177*X$	0.994
6	Anthracene	蒽	$Y=-9466.31+74681.3*X$	0.995
7	Fluoranthene	荧蒽	$Y=1046.9+125215*X$	0.995
8	Pyrene	芘	$Y=595485+125434*X$	0.992
9	Benzo(a)anthracene	苯并(a)蒽	$Y=-24185.5+106994*X$	0.995
10	Chrysene	屈	$Y=-31156.1+114494*X$	0.995
11	Benzo(b)fluoranthene	苯并(b)荧蒽	$Y=-19718.2+70417.6*X$	0.992
12	Benzo(k)fluoranthene	苯并(k)荧蒽	$Y=-6312.69+35066.3*X$	0.994
13	Benzo(a)pyrene	苯并(a)芘	$Y=-1052.47+38368.3*X$	0.993
14	Indeno(1,2,3,c,d)pyrene	芘并o(1,2,3,c,d)芘	$Y=-8397.08+24774.7*X$	0.994
15	Benzo(g,h,i)perylene	苯并(g,h,i)芘	$Y=-412.3+15270.4*X$	0.994
16	Dibenz(a,h)anthracene	二苯并(a,h)蒽	$Y=-7121.61+25552.5*X$	0.994

3.4 方法精密度和加标回收率的测定

称取PE材质的样品，选择添加10ug/L水平浓度的标准品，经超声萃取后上机分析，计算其加标回收率，取其中一个加标样品平行测定6次，计算其相对标准偏差（RSD, n=6）。6针连续进样情况如图4所示，相对标准偏差统计结果见表2，实验结果表明，加标回收率为89.1-111%，其相对标准偏差（RSD, n=6）为1.58-3.43%。

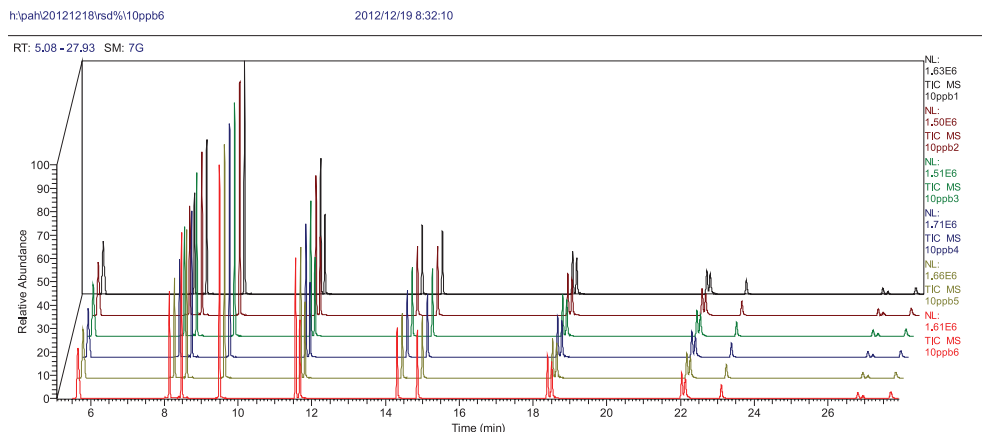


图4: 10ug/L 样品加标连续进样6次的色谱比较图

表3: 方法的精密度和回收率

No.	Name	中文名称	添加水平 (10ug/L) 回收率 (%)	RSD%
1	Naphthalene	萘	111.1	1.87
2	Acenaphthylene	苊烯	104.1	1.79
3	Acenaphthene	苊	99.5	2.71
4	Fluorene	芴	95.8	3.28
5	Phenanthrene	菲	89.1	3.22
6	Anthracene	蒽	100.1	3.43
7	Fluoranthene	荧蒽	100.2	3.19
8	Pyrene	芘	98.2	2.65
9	Benzo(a)anthracene	苯并(a)蒽	99.0	2.26
10	Chrysene	屈	96.4	2.65
11	Benzo(b)fluoranthene	苯并(b)荧蒽	98.9	3.05
12	Benzo(k)fluoranthene	苯并(k)荧蒽	95.8	2.61
13	Benzo(a)pyrene	苯并(a)	94.6	3.01
14	Indeno(1,2,3,c,d)pyrene	茚并o(1,2,3,c,d)芘	101.0	3.04
15	Benzo(g,h,i)perylene	苯并(g,h,i)芘	97.7	1.58
16	Dibenz(a,h)anthracene	二苯并(a,h)蒽	93.3	2.43

3.5 实际样品检测

按照上述前处理方法，对市售某种矿泉水瓶材料进行16种多环芳烃残留分析检测，并对不同水平浓度进行样品前加标回收测试。样品、溶剂空白及样品加标(10ug/L)谱图比较见图5，其中萘、苊、芴、菲、荧蒽、芘在溶剂空白中是存在的。测试结果统计见表4

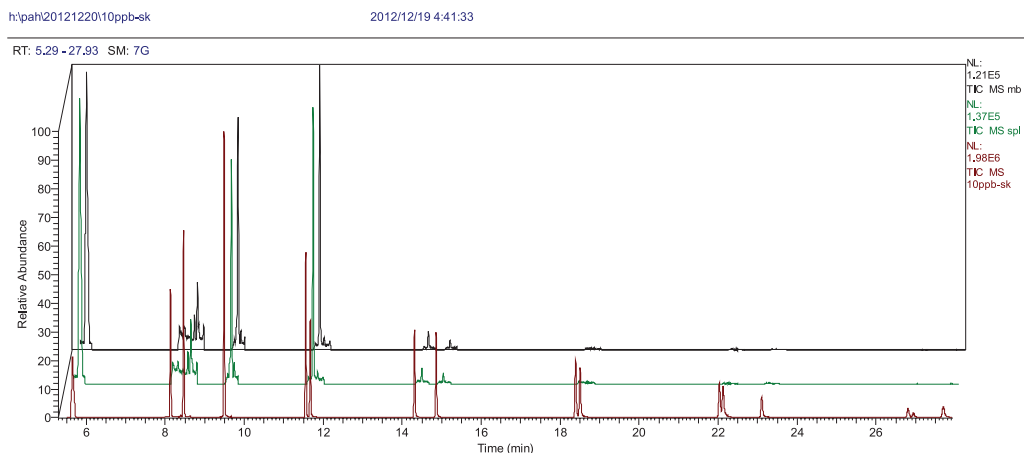


图5: 样品、溶剂空白及样品加标(10ug/L)色谱比较图

表4: 实际样品检测及加标回收结果统计

No.	Name	中文名称	实际样品 (ug/L)	添加水平 (2ug/L) 回收率 (%)	添加水平 (20ug/L) 回收率 (%)
1	Naphthalene	萘	NF	105	97.3
2	Acenaphthylene	茚烯	NF	111	93.6
3	Acenaphthene	茚	NF	109	91
4	Fluorene	芴	NF	90	94.8
5	Phenanthrene	菲	NF	90	95.8
6	Anthracene	蒽	NF	96	96.1
7	Fluoranthene	荧蒽	NF	106	89.4
8	Pyrene	芘	NF	109	88.7
9	Benzo(a)anthracene	苯并(a)蒽	NF	108	88.7
10	Chrysene	屈	NF	109	87
11	Benzo(b)fluoranthene	苯并(b)荧蒽	NF	103	92.7
12	Benzo(k)fluoranthene	苯并(k)荧蒽	NF	105	90
13	Benzo(a)pyrene	苯并(a)芘	NF	112	90.1
14	Indeno(1,2,3,c,d)pyrene	茚并(1,2,3,c,d)芘	NF	108	91.8
15	Benzo(g,h,i)perylene	苯并(g, h, i)苈	NF	110	87.5
16	Dibenzo(a,h)anthracene	二苯并(a,h)蒽	NF	108	86

实验结果表明, 样品中均未检出16种多环芳烃残留物, 完全符合相关法规对食品包装材料的要求。方法的加标回收率范围均在85-115%, 符合美国FDA方法验证中对回收率的要求。

3.7 复杂基质中GCMSMS的SRM功能优势所在

由于三重四级杆的气质在做实际样品的时候有更好的选择性, 它所提供的SRM模式, 不仅可以大大提高仪器灵敏度, 最重要的是可以有效的去除基质干扰, 使检测结果更加准确。如图6所示的三张色谱比较图, 第一张是芴、菲、蒽的标准谱图, 第二张是复杂基质中, SRM模式下采集的芴、菲、蒽色谱图, 第三张是同一个样品在SIM模式下采集的芴、菲、蒽色谱图。我们可以很清楚的看到, 由于SIM模式的局限性, 使得基线噪音比较高, 目标化合物受到了严重的干扰, 在这种模式下, 定量结果不准确。而SRM模式的优势所在就是可以有效的去除基线噪音的干扰, 使得我们的检测结果更加准确。

4. 结论

本方法基于德国ZEK01-08方法对样品进行前处理, 采用ThermoFisher公司全新一代三重四级杆质谱TSQ8000测定食品包装材料中16种多环芳烃类物质残留, 样品前处理简单, 操作方便。仪器具有选择性好, 线性范围宽, 灵敏度高优点。同时TSQ8000提供的离子对扫描可以极大得去除假阳性的干扰, 从而使检测结果更加准确。在2、10、20 ug/L三个添加水平下, 回收率范围均为85-115%, 10 ug/L浓度水平下相对标准偏差(RSD, n=6)为1.58-3.43%。该方法最低定量限为1 μg/L, 完全可以满足欧盟及美国对食品包装材料中16种PAHs的检测要求。

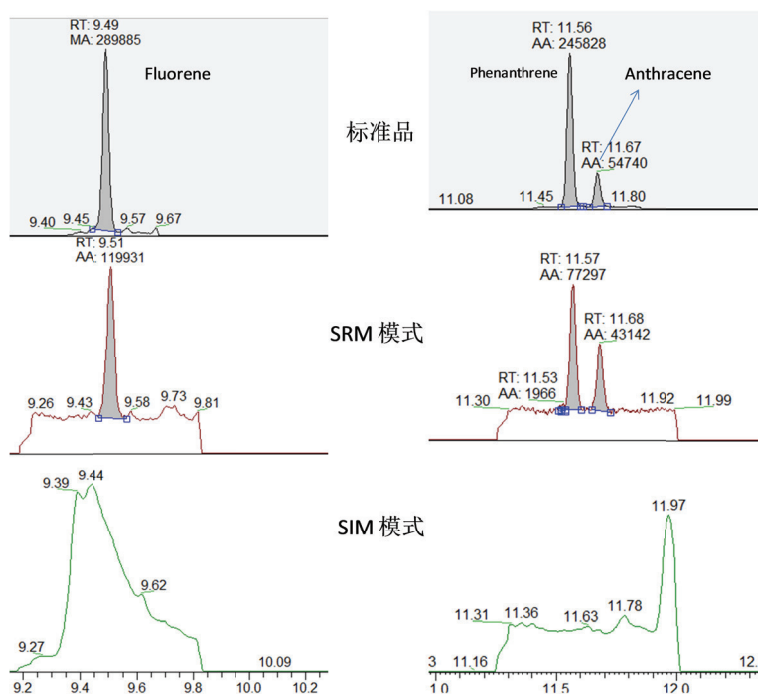


图6: 标准品、复杂基质样品在SRM、SIM模式下色谱比较图

上海
上海浦东
新金桥路27号6号楼
邮编: 201206
电话: 021-68654588
传真: 021-64457830

北京
北京东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼F座7层
邮编: 100007
电话: 010-84193588
传真: 010-66210845

广州
广州市东风中路410-412号
时代地产中心3001-04室
邮编: 510030
电话: 020-83145188
传真: 020-83145288

服务热线
800 810 5118
400 650 5118

analyze.cn@thermofisher.com
www.thermo.com.cn

Thermo
SCIENTIFIC

Part of Thermo Fisher Scientific