



新兴食品污染物的LC-MS/MS分析

使用SCIEX QTRAP® 6500+对食品和食品包装材料中的全氟烷酸进行检测

André Schreiber and Matthew Noestheden

SCIEX Concord, Ontario (Canada)

本文介绍了使用SCIEX QTRAP® 6500+ LC-MS/MS系统对食品和食品包装材料中的全氟烷基酸 (PFAA) 进行检测的LC-MS/MS方法。对于不同的PFAA, 检测限均可达到0.5 到 1 ng/L (百万分率, ppt)。定量结果具有良好的线性 ($r > 0.99$) 和重复性 ($\%CV < 10\%$)。MRM比率和QTRAP® MS/MS谱图可用于化合物的鉴定。

开发好的方法已成功的应用在食品和食品包装材料样品的分析检测中。短链全氟羧酸 ($C < 8$) 在不同的样品中均被检测出来。同时, 我们也观察到PFBA可从纸杯蛋糕的包装材料迁移渗透到蛋糕中。

介绍

PFAA作为非常有用的人造化学品已被广泛的应用在日用消费品和工业产品中。这类合成物包含几千种化学品, 包含: 全氟羧酸, 比如: 全氟辛酸 (PFOA), 全氟酸, 比如: 全氟辛烷磺酸 (PFOS) 和全氟磷酸。这些化合物许多都是有机的、难以降解的、且可在食物链中进行生物蓄积, 在世界范围内, 它们也逐渐被发现存留在动物和人类的血液中。它们在生物中的持久性存在的特点, 使得PFOA和PFOS的生产在2000年逐渐淘汰, 而逐步被具有类似化学特性的其他化学品替代, 比如短链PFAA。¹⁻³

PFAA是使用在炊具的表面涂层和食品包装材料 (不粘涂层) 中的一种化合物, 它可以迁移渗透到食物里, 这是人类接触该化合物潜在的来源之一。⁴⁻⁶

人类接触PFAA的另一个潜在源是使用回收水灌溉粮食作物。PFAA的疏水性和疏脂性特点使得它能大量积聚在污水处理厂中的水和污水外排泥流中。外排水流被用于农业灌溉。然而, 回收利用的污水里残存的化学品已被人类担忧并关注, 而最近的研究也显示, PFAA能在水果和蔬菜中蓄积。特别是短链的全氟羧酸被发现蓄积在植物的可食用部分。

本文展示了一种使用LC-MS/MS技术来分析和研究食品和食品包装材料迁移的方法。通过简单的溶剂萃取技术处理样品,

之后使用SCIEX QTRAP® 6500+系统的负离子电喷雾离子化模式 (ESI) 进行分析。



实验

标准品

PFAA (#PFAC-MXB) 的标准品和内标 (#MPFAC-MXA) 从 Wellington 实验室 (Guelph, ON, Canada) 获得。

食品和食品包装材料样品从当地超市获得。

样品制备

使用10或20 mL的甲醇来提取均匀分散的食品样本 (2 g)。包装材料 (10 cm²) 被分割为随机的大小, 并使用10 mL甲醇进行提取。之后提取物被离心分离, 用水稀释, 以最小化潜在的离子抑制效应。

LC分离

LC分离使用的是SCIEX ExionLC™ AC系统, Restek Raptor C18 (30 × 2 mm, 2.7 μm) 色谱柱, 加有5 mM 甲酸铵的水和甲醇作为流动相梯度洗脱。 (Table 1)。

进样量是10 μL。

已开发的方法在食品和食品包装材料中的应用

通过使用较短的梯度（10 min）和Restek Raptor C18（50×2 mm）色谱柱，将该方法应用在食品和食品包装材料中PFAA的分析。

只检测到比C8链还要短的全氟羧酸。下图即为在包装材料以及玉米片的涂布包装袋（图4a）中找到PFBA, PFPeA, PFHxA, 和PFHpA的案例。我们同时也分析了蛋糕包装材料和在包装材料中烘烤的蛋糕。其中包装材料中包含0.42 ng/cm²，而蛋糕中含有浓度为2.65 ng/千克的PFBA。

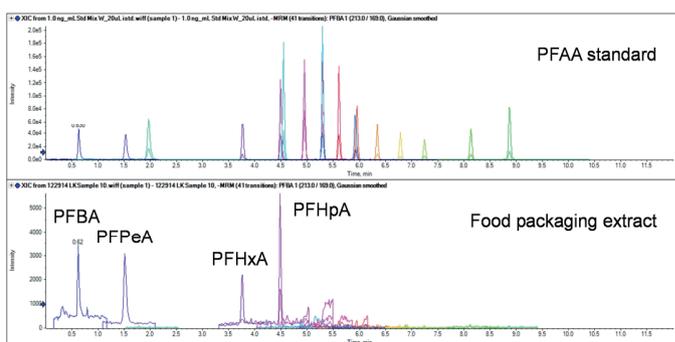


图4a. 使用较长的LC梯度将PFAA标准品的结果（上）与玉米片包装材料中PFAA的结果（下）比较图。

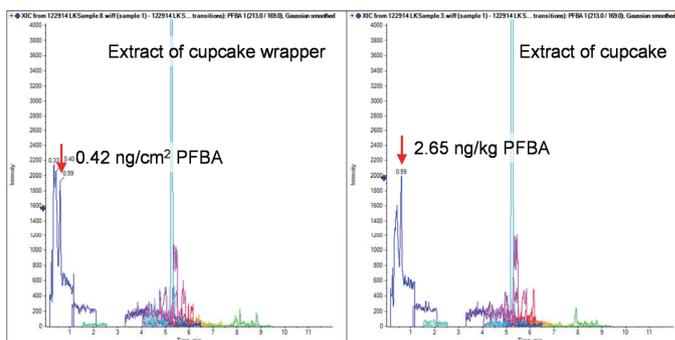


图4b. PFBA可从蛋糕的包装材料（左）中迁移至烘焙的蛋糕中（右）。

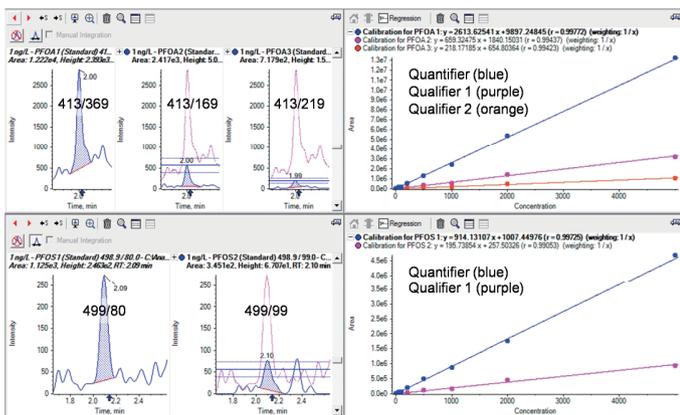


图2. PFOA（上）和PFOS（下）的MRM离子比率允许偏差为30%的色谱峰预览。浓度从1到5000 ng/L 的所有离子对的线性方程，具有良好的线性回归因子> 0.99。

通过信息依赖采集技术（IDA）QTRAP® 6500* 系统允许在全扫描的同时采集MS/MS二级谱图。在IDA方法中，探测扫描中的MRM强度一旦超过用户设定的阈值，就会自动触发MS/MS二级扫描。若化合物存在共洗脱，动态背景扣除（DBS）还会进一步触发MS/MS二级谱图扫描。使用MS / MS二级谱图扫描标准化的碰撞能量CE = -35 V，能量范围差（CES）为15V。MS/MS二级谱库检索能提高化合物鉴定的信心，并可在软件版本为1.1版的MasterView™的软件中自动执行（图3）。

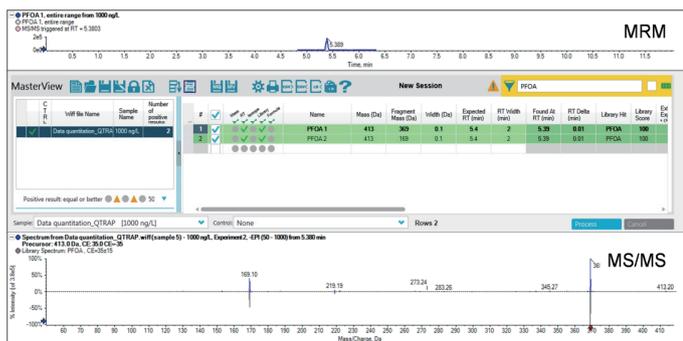


图3. MasterView™软件基于保留时间匹配和MS/MS二级谱库检索对PFOA进行识别。

总结

本文展示了一种高灵敏度的LC-MS/MS方法，对食品和食品包装材料中的PFAA进行检测，从而研究迁移的情况。通过简单的溶剂对样品进行萃取，并使用SCIEX QTRAP® 6500+系统分析。使用MRM模式对MS/MS信息进行检测，可获取低于或仅次于1 ng/L（百万分率，ppt）的定量限。具有3个数量级以上的线性，具有良好的准确度，重现性。

致谢

感谢来自惠灵顿实验室的妮可·里德尔提供标准品，感谢来自Restek的杰克·科克伦供应LC色谱柱。

也要感谢来自格兰伯里高校的丽莎克朗，德州达拉斯西南医学中心的格兰伯里，TX和杰弗里·麦克唐纳，TX协助样品分析。

References

1. A.B. Lindstrom, M.J. Strynar, and E.L. Libelo: Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 7954-7961
2. C. Lau C, K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens, and J. Seed: Toxicol Sci. 99 (2007) 366-394
3. J.W. Martin, M.M. Smithwick, B.M. Braune, P.F. Hoekstra, D.C.G. Muir, and S.A. Mabury: Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 373-380
4. T.H. Begley, K. White, P. Honigfort, M.L. Twaroski, R. Neches, and R.A.Walker: Food Addit Contam. 22 (2005) 1023-1031
5. Y. Xu Y, G.O. Noonan, T.H. Begley: Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess. 30 (2013) 30 899-908
6. O. Lacina, L. Vaclavik, D. Lankova, J. Pulkrabova, .P Hradkova, J. Hajslova: 5th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis, Prague, Czech Republic, (2011)
7. A.C. Blaine, C.D. Rich, E.M. Sedlacko, K.C. Hyland, C. Stushno, E.R.V. Dickenson, and C.P. Higgins: Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14361-1468



Answers for Science. Knowledge for Life.™

AB Sciex is doing business as SCIEX.

© 2015 AB Sciex. For research use only. Not for use in diagnostic procedures. The trademarks mentioned herein are the property of the AB Sciex Pte. Ltd. or their respective owners. AB SCIEX™ is being used under license.

RUO-MKT-02-3710-ZH-A



SCIEX中国公司

北京分公司
地址：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

全国免费垂询电话：800 820 3488, 400 821 3897

上海公司及亚太区应用支持中心
地址：上海市田林路888号
科技绿洲一号楼102室
电话：021-2419 7200
传真：021-2419 7333

网址：www.sciex.com.cn

广州分公司
地址：广州市体育西路109号
高盛大厦15C
电话：020-8510 0200
传真：020-3876 0835

微博：@SCIEX