

采用大气压固体分析探头 (ASAP) 结合Xevo TQ MS 快速筛查食品和饮料中的邻苯二甲酸酯

Evelyn Goh 和 Melvin Gay
沃特世公司, 新加坡

应用优势

- 在2分钟内即可完成食品和饮料中邻苯二甲酸酯的定性筛查, 从而提高了样品通量和实验室效率。
- 样品制备过程非常简单, 即使是复杂的食品样品基质也无需使用额外的提取技术。
- 可检测出法规限定浓度的邻苯二甲酸酯。

沃特世解决方案

大气压固体分析探头 (ASAP)

Xevo® TQ MS

关键词

邻苯二甲酸酯, BBP, DBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP, 塑料, 食品和饮料

目的

在使用最少的样品制备并且无需色谱分离的条件下, 简单快速地筛查食品和饮料中的邻苯二甲酸酯。

简介

邻苯二甲酸酯 (邻苯二甲酸的酯化衍生物) 是广泛用于塑料和其他材料中的添加剂, 其主要作用是使材料变得柔软且具有弹性。这类物质还被应用于工业、医疗以及消费品中。邻苯二甲酸酯因未与塑料产生化学键合而易于释放到环境中。因此, 包装材料中的邻苯二甲酸酯也可能释放到食品和饮料中。

2011年6月, 美国食品药品监督管理局 (FDA) 向食品生产商和食品成分供应商发出一项关于在乳化剂中可能掺杂未申报的邻苯二甲酸酯类增塑剂的通告, 尤其是邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP)¹。2011年5月, 中国台湾食品药物管理署 (TFDA) 在益生菌粉中发现DEHP, 经过调查, 发现源头来自于起云剂 (乳化剂) 供应商。这种所谓的起云剂是一种合法的食品添加剂, 通常用于饮料、食品和营养补充剂中。起云剂一般由阿拉伯胶、乳化剂、棕榈油和各種食品添加剂制成。但是, 供应商故意用DEHP代替添加剂以实现利润最大化。

邻苯二甲酸酯一直被认为是潜在的内分泌干扰物。食用受增塑剂污染的食物或饮料会增加生殖异常的风险²。食品容器和器具管理条例 (中国台湾) 规定, 塑料材料中溶出的DEHP最高浓度不得超过1.5 ppm, 并且禁止在食品中直接添加DEHP。

美国FDA发起了一项强化监督计划, 筛查来自中国台湾的可疑食品中DEHP和其它增塑剂, 如邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)、邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP) 和邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)。食品安全监管部门要求, 所有经发现受邻苯二甲酸酯污染的产品必须立即召回并从货架上撤离。此外, 这项计划对各种食品和饮料都进行了严格检测, 具体包括运动饮料、果汁、茶、果酱、果冻以及粉末状食品和营养补充剂。

实验

ASAP分析方法

ASAP分析程序如图2所示。

MS条件

电离模式:	ASAP正离子
电晕电流:	10 μ A
锥孔电压:	30 V
源温度:	150 $^{\circ}$ C
脱溶剂气:	800 L/h
采集时间范围:	0.3至1.5 min
探头温度:	100 $^{\circ}$ C(初始) 至450 $^{\circ}$ C

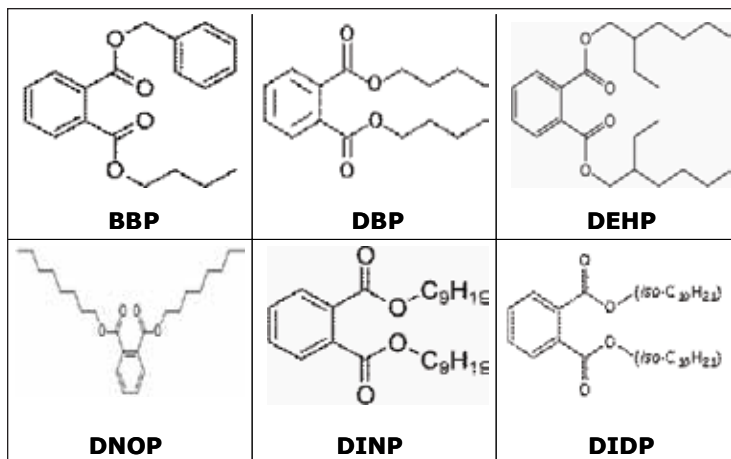


图1. 待测邻苯二甲酸酯的化学结构。

鉴于食品基质的复杂性，通常需要使用各种提取技术以达到良好分析效果，这为分析带来了很大的挑战。因此，如果能用最少的样品制备并且无需色谱分离的情况下，快速筛查食品和饮料中的邻苯二甲酸酯，这将非常有利。

本应用纪要介绍了将Xevo TQ MS与大气压固体分析探头(ASAP)联用以快速筛查食品和饮料中邻苯二甲酸酯的方法。从样品制备到完成分析只需不到2 min。初步快速筛查能帮助食品检测实验室减少待检样品数量并缩短运行时间。只有在样品显示阳性结果时，才会将其提交以进行进一步确证和定量分析。

样品制备

首先，将玻璃毛细管浸入食品样品中，用不起毛的薄纸擦掉多余的样品。采样方法根据具体的基质类型略有不同，如表1所示。将毛细管连接至ASAP探头并直接加载到Xevo TQ MS的源外壳中。脱溶剂气迅速升温至450 $^{\circ}$ C，MRM数据按照第3页指定的MS参数调谐页面条件采集。使用IntelliStart™软件自动开发上述6种目标邻苯二甲酸酯化合物的MRM采集方法，如表2所示。只需输入基本的化合物信息，IntelliStart即可自动确定母离子并优化锥孔电压和碰撞能量。

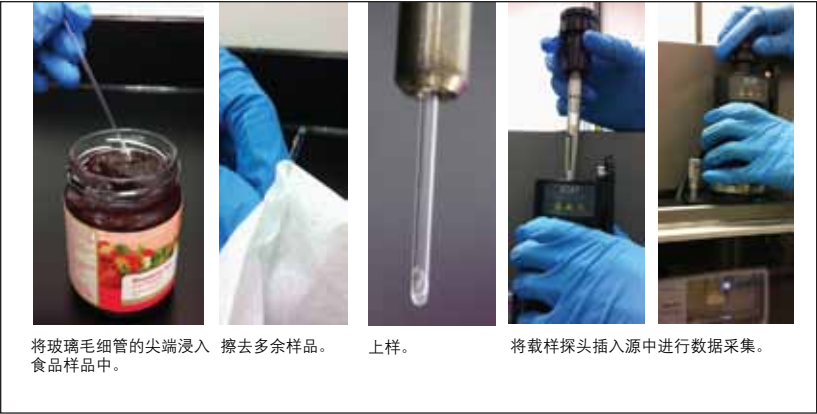


图2. ASAP分析的样品制备和上样过程。

基质类型	样品制备方法	样品示例
固体	1) 将样品研磨成粉末 2) 将毛细管浸入样品中 3) 擦去多余样品 4) 分析	保健品片剂(整片)，饼干
固体(粉末)	1) 将毛细管浸入样品中 2) 擦去多余样品 3) 分析	奶粉，调味粉
液体	1) 将毛细管浸入样品中 2) 擦去多余样品 3) 分析	糖浆，果汁，牛奶
胶状	1) 将毛细管浸入样品中 2) 擦去多余样品 3) 分析	果酱，奶油

表1. 适用于各种食品基质的采样方法。

分析物	母离子	产物离子	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
BBP	313.14	149	17	11
		205		7
		239		5
DBP	279.16	149	20	14
		205		17
*DEHP	391.28	149	19	20
		167		14
		279		9
*DNOP	391.28	149	18	12
		261		10
		121		40
DINP	419.31	149	15	26
		275		12
		293		13
DIDP	447.35	149	18	25
		289		9
		307		11

表2. 邻苯二甲酸酯的MRM参数。
(*DEHP和DNOP为同分异构体)。

结果与讨论

本实验中将大气压固体分析探头 (ASAP) 与 Xevo TQ MS 联用, 对食品和饮料中的 6 种违禁邻苯二甲酸酯 (DEHP、BBP、DBP、DNOP、DINP 和 DIDP) 进行快速筛查。筛查对象为 4 种食品基质 (风味糖浆、果汁、果酱和营养补充片剂) 中的邻苯二甲酸酯。如实验部分所述, 整个样品制备过程都非常简单并且无需进行色谱分离。

图3显示了果汁中检出的 6 种邻苯二甲酸酯与空白基质对比的 TIC。

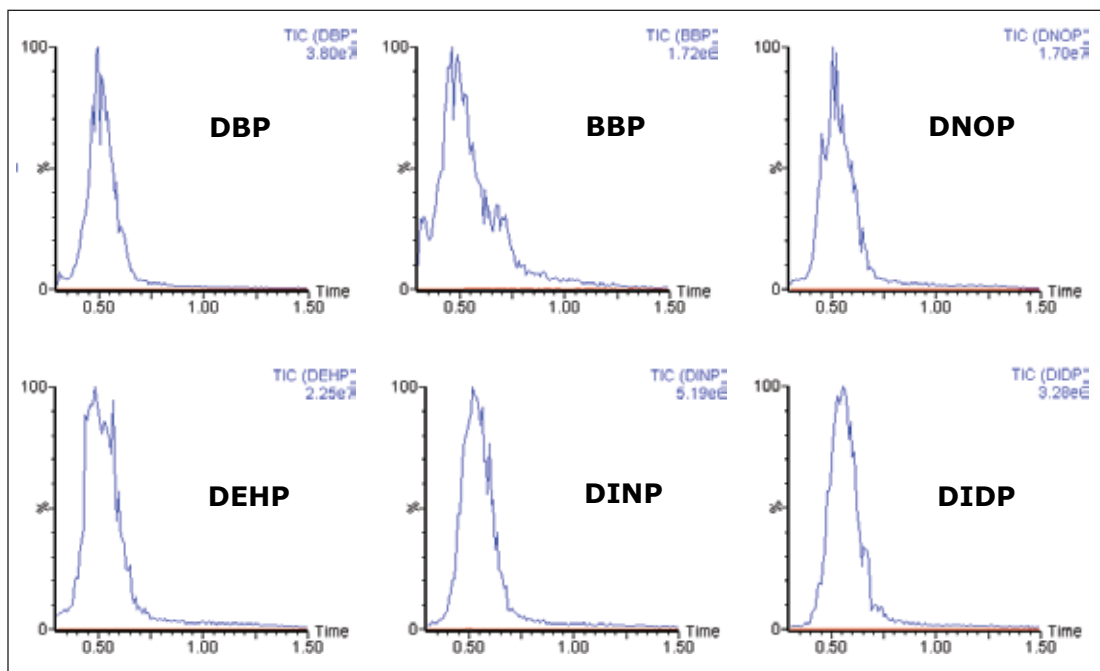


图3. 果汁中加标浓度为 1 ppm 的 6 种邻苯二甲酸盐 (蓝线) 与空白样 (红线) 的 TIC。

实验结果成功检测出 1 ppm 浓度的邻苯二甲酸酯, 该浓度低于食品容器和器具管理条例 (中国台湾) 所规定的浓度限值。MS 分析在 1.5 min 内完成, 从样品制备到完成分析所用的时间总共不到 2 min。

6种邻苯二甲酸酯中最受关注的是DEHP，它是中国台湾首次在起云剂中发现的增塑剂污染物。通过ASAP/Xevo TQ MS在各种食品基质中检测到的DEHP结果如图4所示。

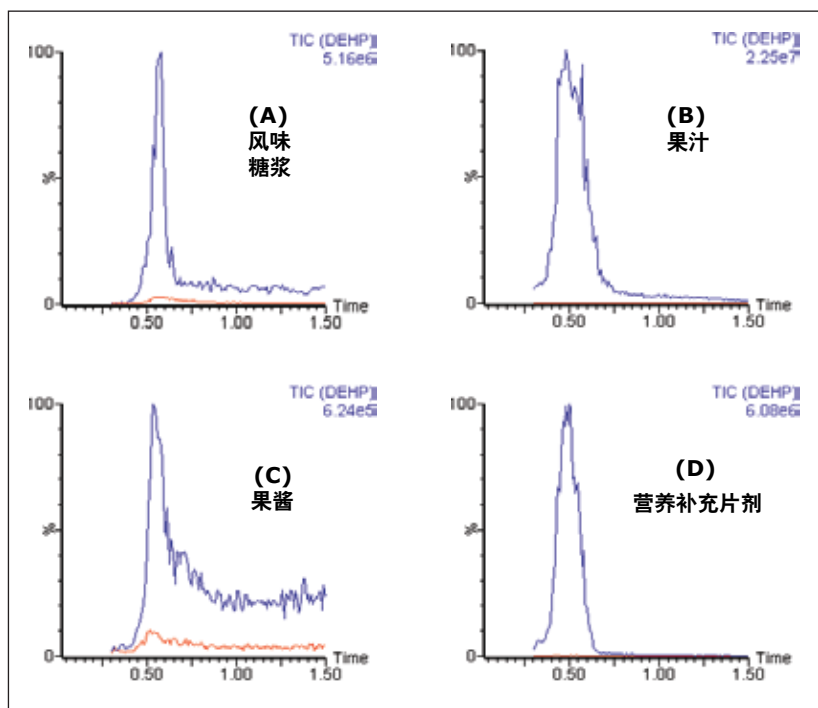


图4. 1 mg/kg DEHP加标浓度(蓝线)与空白样(红线)的风味糖浆(A)、果汁(B)、果酱(C)和营养补充片剂(D)的TIC。

上述结果证明了在食品法规和合同检测实验室中可以利用ASAP快速筛查DEHP及其它违禁邻苯二甲酸酯，以满足实验室快速分析的需求。

每个样品都使用新的毛细管进行分析，因此样品残留的几率大大降低。这也最大程度地减少了在样品筛查过程中出现假阳性的现象。

结论

在本应用纪要中，我们介绍了如何使用大气压固体分析探头 (ASAP) 结合Xevo TQ MS对食品和饮料中的邻苯二甲酸酯进行定性筛查。该解决方案提供了一种邻苯二甲酸酯的快速初筛方案，在此之后也可利用GC/MS和LC/MS对可能受污染的样品进行进一步分析和定量。

Xevo TQ MS的可互换源设计有利于从ASAP探头快速转换到ESI源，以进行疑似阳性样品的LC/MS分析。

这种方法可以快速可靠地筛查各种食品和饮料基质中的邻苯二甲酸酯，极大地提高了实验室的产能和效率。此外，随着气体和溶剂用量的减少，对环境的影响也达到了最低。

参考文献

1. U.S. Food and Drug Administration. Food News, Notification to Industry, 22 June 2011. <http://www.fda.gov/Food/ResourcesForYou/FoodIndustry/ucm260291.htm>
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/>



Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

Waters, Xevo和The Science of What's Possible是沃特世公司的注册商标。IntelliStart是沃特世公司的商标。其它所有商标均归各自拥有者所有。

©2011年 沃特世公司 中国印制
2011年8月 720004066ZH AG-PDF

沃特世科技(上海)有限公司

北京: 010 - 5209 3866
上海: 021 - 6156 2666
广州: 020 - 2829 6555
成都: 028 - 6554 5999

沃特斯中国有限公司

香港: 852 - 2964 1800

免费售后服务热线: 800 (400) 820 2676
www.waters.com