

应用固相微萃取-气相色谱-三重四极杆质谱 (SPME-GC-MS/MS) 对食物包装卡纸中迁移污染物的定性、定量分析

Katerina Bousova,¹ Michal Godula,² Michele Suman,³

¹Thermo Fisher Scientific, Special Solutions Center Europe, Dreieich, Germany

²Thermo Fisher Scientific, Prague, Czech Republic

³Barilla Food Research Labs, Parma, Italy

关键词

食品安全, 气相色谱, 气相色谱-三重四极杆联用 (GC-MS/MS), 溶出物, 包装, 迁移污染物, 固相微萃取 (SPME), 三重四极杆

测试目标

应用固相微萃取技术 (SPME) 和气相-三重四极杆质谱联用技术对食品包装卡纸中的迁移化学物质进行提取和准确测试分析。

前言

食品包装是食品工业中的一个关键环节。它在保护食物不受损坏的同时, 保持食物新鲜、使其免于微生物降解。然而, 食品包装所使用的材料同样可能导致包装食物的腐坏。包装不当的食物甚至可能产生异味。因此, 确保食品包装材料不会导致食物异味或引入可能对消费者有害的毒性物质对于食品生产者来说至关重要。

食品包装材料种类繁多, 包括塑料、纸质、金属和玻璃。全世界范围内的食品包装材料均受到相关法规的管制。欧盟 (EU) 在 2003 年颁布的欧盟 EC 1935/2004 管制框架是第一部有关食品包装材料的法规。数个相关法规在其后陆续颁布; 最新发布的是 2014 年的 EU/202/2014, 该法规对可能接触食物的塑料材质包装物进行了限制规定。

食品包装法规不仅规定了可由包装材料转移到食物中的化学物质最高限量, 还明确了食品包装材料中禁止含有的化学物质, 以及食品和包装材料中有关物质的限量。



为满足法规要求、保证食品安全, 我们有必要对食物样本和包装材料的化学组成进行监测。食品生产者则需要对包装材料中可疑化合物能够进行便捷、迅速监控测试的筛查和定量分析方法。

在过去 20 年中, 科研人员发表了多种对包装迁移物进行有效监控分析的测试方法。这些方法采用了多样的样本前处理步骤、分析技术和检测器。通常来说, 主要分为两类。第一类是对包装材料本身的最终形态进行分析, 并假设其中每种化合物均 100% 向食物转移。第二类则要求在模拟条件下对包装食品进行迁移研究。在研究过程中, 将一个模拟食物产品与包装材料在特定时长和特定环境下接触放置, 之后再进行测试分析。

本应用报告主要建立和验证了应用 GC-MS/MS 检测卡纸中包装迁移物的分析方法。卡纸可由原生纸、再生纸或二者混合物制成。再生卡纸更有可能广泛含有由卡纸降解所产生的危险污染物，包括打印油墨、涂层和粘合剂。而原生纸也需对其生产过程可能引入的有害物质进行监控。

本次测试采用了固相微萃取技术（SPME）和气相色谱-三重四级杆质谱技术（GC-MS/MS），对样本中的挥发性和半挥发性物质进行检测。本方法的主要优势在于，由包装材料转移至食物中的化合物主要为挥发性成分。

SPME 发明于 1990 年¹，被广泛应用于不同食物基质、环境样本和包装材料中的挥发物研究。这项独特技术之所有被广泛接受，主要是由于其强大的应用优势。SPME 通过将提取和预浓缩合并为简单的一步而极大地降低了有机溶剂用量。此外，它还使原本极耗时间的样本处置和前处理效率显著提高。自动化的 SPME 是一种高效、适用于常规分析的前处理手段。

在本次测试中，应用自动 SPME 对卡纸中 12 种代表性的可能迁移物（邻苯二甲酸盐、光引发剂、苯酚和异味成分）进行了定量分析。

实验条件

本次实验应用 Thermo Scientific™ TSQ™ 8000 GC-MS/MS 质谱仪联用配备有 Thermo Scientific™ TriPlus™ RSH 自动进样器和 SPME (SPME NL: 50.5 mm) 模块的 Thermo Scientific™ TRACE™ 1310 气相色谱仪系统进行测试分析。气相色谱分离采用 Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-5SilMS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, P/N 10177894)。用于定量和确证的原始数据则通过 Thermo Scientific™ TraceFinder™ 3.2 软件中的智能定时扫描 (timed-SRM) 模块采集。

样品前处理

将卡纸样本裁成小片 (2 mm × 2 mm)，并称重 1 g 置于 20 mL 顶空样品瓶中。向各样品瓶中分别加入 8 mL 含 13% 甲醇的水溶液。密封样品瓶并将其放置在自动进样盘上。一旦样品瓶放置于样品盘上，即进入 SPME 处理程序，之后经由 GC-MS/MS 分析，详见图 1。

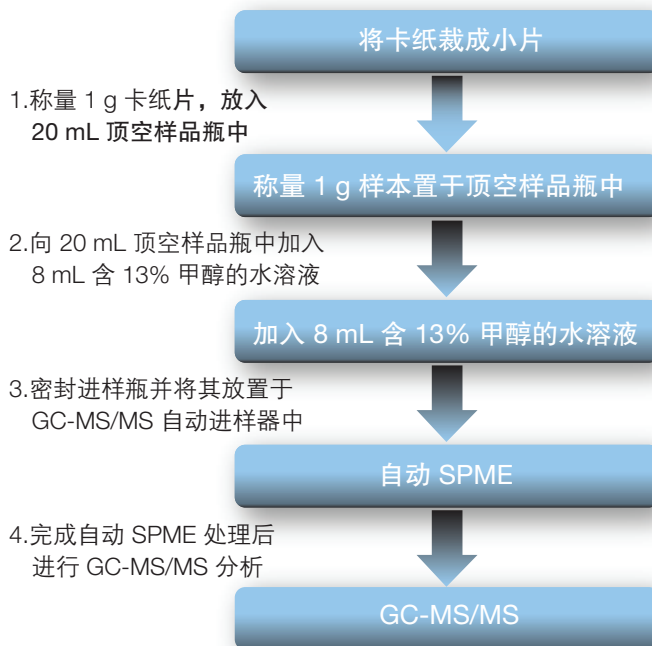


图 1. 方法图解

自动 SPME 分析

自动 SPME 程序包括将样品瓶由自动样品盘转入加热室中，使待测化合物挥发，并通过纤维对其进行提取吸收，之后通过热解吸将待测化合物由纤维转移至进样器中。纤维在一个纤维调整装置中进行处置净化，以备下一个样品分析，样品瓶则被送回至自动进样盘上。

SPME 纤维:	100 μm PDMS (聚二甲硅氧烷)
处理时间:	0 min
萃取时间及温度:	45 min, 65 °C
解吸时间及温度:	7 min, 270 °C
纤维净化:	20 min, 250 °C
样品瓶涡旋:	持续

标准样品

以下为定量测试所用的对照品，均购自 Sigma-Aldrich。

- 1-己醇
- 1-甲氧基-2-丙醇
- 2,4-二叔丁基苯酚
- 2-乙基-1-己醇
- 苯甲酸烯丙酯
- 苯甲醛
- 苯甲酮
- 二丙二醇甲醚
- 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)
- 苯甲酸乙酯
- 己醛
- 2,4,6-三氯苯甲醚

标准溶液

通过分别稀释七种待测物（1-己醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙基-1-己醇、苯甲醛、二丙二醇甲醚、DMP 和己醛）的储备液和标准工作溶液制得标准溶液，溶剂为水。将待测物以不同浓度分为四组（表 1）。所有标准溶液均为测试前新鲜配制。

推荐参数条件

TRACE 1310 GC

衬垫:	SPME 衬垫 0.75 mm × 6.35 mm × 78.5 mm (Restek P/N 21111-214.5)
载气:	氦气, 1.2 mL/min
色谱柱:	Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-5SilMS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (P/N 10177894)
柱温箱:	40 °C, 保持 1 min。 以 10 °C/min 升至 160 °C。 以 12 °C/min 升至 200 °C。 以 17 °C/min 升至 300 °C, 保持 5 min。

即时连接 SSL 进样器

进样口温度:	270 °C
模式:	不分流, 5 min; 分流流速 50 mL/min
运行时间:	27.5 min

TSQ 8000 MS

传输线温度 (°C):	250
离子化类型:	EI
离子源温度 (°C):	250
电离能量 (eV):	70
数据采集模式:	timed-SRM (表 2)
分辨率:	Q1 normal (0.7 Da)
碰撞气体:	氦气
最小基线峰宽 (s):	3
单峰理想采集点数:	15

表 1. 标准溶液制备

化合物	分组	储备液浓度 (μg/mL)	稀释至 10 mL 的储备液相应体积 (mL)	标准溶液浓度 (μg/mL)
1-己醇	3	1000	0.1	10
1-甲氧基-2-丙醇	2	1000	0.01	1
2,4-二叔丁基苯酚*	1	10	0.1	0.1
2-乙基-1-己醇	2	1000	0.01	1
苯甲酸烯丙酯*	1	10	0.1	0.1
苯甲醛	2	1000	0.01	1
苯甲酮*	1	10	0.1	0.1
二丙二醇甲醚	4	1000	1	100
DMP	2	1000	0.01	1
苯甲酸乙酯*	1	10	0.1	0.1
己醛	4	1000	1	100
2,4,6-三氯苯甲醚*	1	10	0.1	0.1

*组 1 中的各待测物混合制得标准工作溶液

表 2. 各待测物的 GC-MS/MS 选择性反应监测参数

名称	RT (min)	定量离子			定性离子		
		母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (eV)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (eV)
1-己醇	4.68	56.1	41.0	10	69.1	41.1	10
1-甲氧基-2-丙醇	7.22	69.9	55.1	10	56.9	41.0	5
2,4-二叔丁基苯酚	14.01	206.3	191.2	10	191.1	57.1	13
2-乙基-1-己醇	7.23	56.9	41.1	5	82.9	41.1	15
苯甲酸烯丙酯	10.74	105.0	77.1	12	105.0	50.9	27
苯甲醛	6.19	106.1	105.0	10	106.1	77.0	20
苯甲酮	15.47	105.1	77.1	10	181.9	105.1	10
二丙二醇甲醚	6.99	104.2	58.9	10	59.0	43.0	20
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	13.31	163.0	77.1	20	163.0	133.1	10
苯甲酸乙酯	9.47	105.0	77.0	10	105.0	50.9	25
己醛	3.65	56.5	40.9	5	56.5	31.1	20
2,4,6-三氯苯甲醚	11.74	194.9	166.9	13	209.7	194.9	10

计算

定性

根据相应已知对照品化合物在特定色谱保留时间内 (+/-2.5%) 所产生的反应离子 (定量离子和定性离子) 对包装迁移物进行鉴定。在 timed-SRM 模式下, 定性离子对与定量离子对的峰面积比值应与表 2 中所列出的对照化合物相符 (依据欧盟委员会决议 2002/657/EC²)。定量离子和定性离子分别是根据选定母离子分裂反应所产生的各碎片离子响应强度而选定的。

定量

定量测试采用基质添加标准样本进行标准曲线计算。根据各待测物的峰面积与其浓度线性相关关系计算标准曲线。依据以下公式计算样品中待测物浓度:

$$C_a = \frac{(A_a - b)}{a}$$

$$C_a = (A_a - b) / a$$

C_a = 待测物浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

A_a = 待测物峰面积

b = y 轴截距

a = 标准曲线斜率

方法验证

由于目前尚没有包装迁移物相关监测法规, 本次测试根据欧盟委员会决议 2002/657/EC² 中的特定标准进行内部方法验证。对加入原始卡纸的三个不同浓度的样本组分别进行验证参数测试。测试参数包括专属性、线性范围、重现性、准确度、检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。

专属性

应用 SRM 模式进行检测, 专属性测试主要通过检测各待测物在正确色谱保留时间内出现的特定产物离子 (定量离子和定性离子) 来验证。检测到的定量离子/定性离子峰面积比值与标准样品的测试结果 (表 3) 偏差须符合欧盟委员会决议 2002/657/EC 相关规定。

线性和标准曲线

通过测试八个基质添加标准样品计算标准曲线, 其中每个浓度平行制备两个样品进行测试。相关系数和线性范围详见表 3。

表 3. 基质样品和对照品混合样品中的离子比例（定性/定量）（二者间的离子比例值偏差须符合欧盟委员会决议 2002/657/EC 相关规定）

化合物	R ²	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	离子比例 - 基质样品 (%)	离子比例 - 对照品混合溶液 (%)
1-己醇	0.9928	0-6000	54.21	57.26
1-甲氧基-2-丙醇	0.9925	0-600	93.77	95.61
2,4-二叔丁基苯酚	0.9915	0-60	99.9	106.4
2-乙基-1-己醇	0.9947	0-600	17.44	14.16
苯甲酸烯丙酯	0.9918	0-60	31.84	32.97
苯甲醛	0.9937	0-600	62.3	60.8
苯甲酮	0.9931	0-60	19.7	38.2
二丙二醇甲醚	0.9940	0-60000	33.47	27.2
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	0.9930	0-600	42	42.8
苯甲酸乙酯	0.9920	0-60	30.64	30.8
己醛	0.9909	0-60000	75.6	77.2
2,4,6-三氯苯甲醚	0.9902	0-60	47.37	47.5

表 4. 三个不同浓度的基质添加样本（重复测试六次）的方法精密性（相对标准偏差，RSD）和准确性（回收率）

化合物	添加浓度水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			RSD (%)			回收率 (%)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1-己醇	750	2000	4000	8	14	2	76	94	100
1-甲氧基-2-丙醇	75	200	400	17	5	1	107	115	107
2,4-二叔丁基苯酚	7.5	20	40	11	13	13	87	86	83
2-乙基-1-己醇	75	200	400	17	4	1	106	114	106
苯甲酸烯丙酯	7.5	20	40	14	14	5	87	98	95
苯甲醛	75	200	400	14	5	1	97	112	108
苯甲酮	7.5	20	40	8	6	2	91	101	96
二丙二醇甲醚	7500	20000	40000	22	10	22	76	71	76
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	75	200	400	9	8	3	96	104	103
苯甲酸乙酯	7.5	20	40	14	10	3	88	99	97
己醛	7500	20000	40000	21	10	6	98	119	117
2,4,6-三氯苯甲醚	7.5	20	40	17	22	21	103	91	86

表 5. 方法检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 以及中间精密性（同一浓度下，连续三天测试三组样本，每组重复测试六次，结果以 RSD 表示）

化合物	LOD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	浓度水平 II 的中间精密性 (%)		
			第 1 天	第 2 天	第 3 天
1-己醇	100	300	8	16	12
1-甲氧基-2-丙醇	20	60	17	12	1
2,4-二叔丁基苯酚	0.3	1	11	5	16
2-乙基-1-己醇	20	50	17	10	1
苯甲酸烯丙酯	0.3	1	14	8	6
苯甲醛	2.5	14	9	3	
苯甲酮	16	50	8	7	3
二丙二醇甲醚	2500	7500	22	14	15
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	8	20	9	7	9
苯甲酸乙酯	1.5	5	14	9	3
己醛	35	100	21	14	8
2,4,6-三氯苯甲醚	0.03	0.1	17	7	21

精密度

通过分别分析三个不同浓度的添加原始卡纸样本验证方法精密度（重复性）。在同一天内，三个不同浓度水平样本分别重复测试六次。另外，同时对其中一组再重复测试两套，并在之后连续两天进行三套测试，以完成中间精密度验证。结果见表 4 和表 5。除了挥发性较差的化合物（例如 2,4,6-三氯苯甲醚）外，各待测物重复性均在正常偏差范围内。

准确度

通过分别分析三个不同浓度的添加原始卡纸样本验证方法准确度。比较待测物测试浓度值与对照品添加值计算准确度。具体回收率详见表 4。

检测限（LOD）和定量限（LOQ）

检测限和定量限按照 IUPAC 相关规定，通过分析空白基质样本确证背景噪音值，再分别测定信噪比为 3 和 10 来确定检测限和定量限。具体数值见表 5。

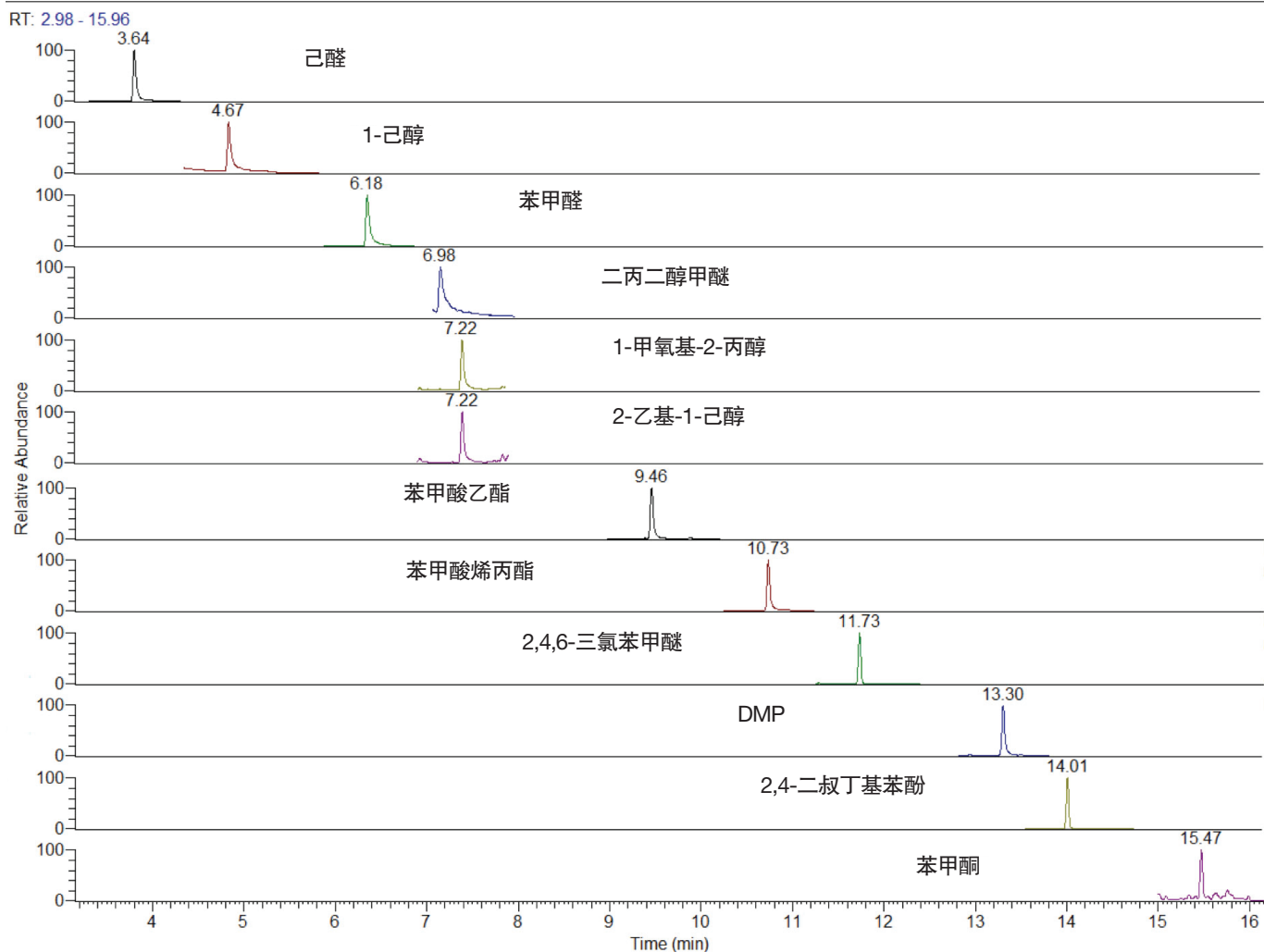


图 2. 添加卡纸基质样品中 12 种包装迁移物的离子流色谱图（浓度 0.024–30 mg/kg）

结论

本文采用经内部验证的测试方法对 12 种可能由卡纸引入的迁移污染物进行了检测定量分析。方法应用了全自动的 SPME，有效提高了实验室测试通量。依据 IUPAC/AOAC 统一操作流程，完成内部方法学验证，并确证此方法适用于监测可能与食物接触的卡纸中的有害污染物。

自动 SPME 的应用使整个方法完全避免了手动操作。

由于自动化操作，使得方法运行快速、稳定且大量节省了人力。

TSQ 8000 质谱仪灵敏度高，日常维护简易。

参考文献

1. Arthur C.L.; Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. Anal Chem. 1990, 62:2145-2148.
2. Commission Decision 2002/657/EC. Off. J. Eur. Commun. 2002, L221/8.



Orbitrap 组
学俱乐部



赛默飞小分子质
谱应用技术群

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

www.thermofisher.com

全国服务热线：800 810 5118
400 650 5118（支持手机用户）

Thermo
SCIENTIFIC

A Thermo Fisher Scientific Brand