

食品接触材料中的56种全氟及多氟化合物的LC-MS/MS快速定量方法

A Rapid Quantitative Method of LC-MS /MS for 56 Perfluorinated and Polyfluorinated Compounds in Food packaging material

李星霖, 杨总, 刘冰洁, 郭立海

Li Xinglin, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX China

Keywords: SCIEX Triple Quad; Food packaging material; Perfluorinated and Polyfluorinated Compounds

引言

全氟化合物 (PFAs) 是一种诞生于上世纪三十年代, 在不粘涂层、表面活性剂、食品包装材料、灭火泡沫等方面都具有广泛应用的化合物。该化合物具有持久性和生物累积性两种特性, 并在环境中广泛存在。全氟化合物 (PFAs) 除了对肝脏造成慢性损伤, 对免疫系统和生殖内分泌系统有明显影响外, 还具有神经毒性和致癌性。2017年7月, ECHA (European Chemicals Agency, 欧洲化学品管理局) 发布决议将全氟化合物加入SVHC (Substances of Very High Concern, 高度关注的物质) 清单。因此全氟化合物的测定对于保证人体健康有重要意义, 也是目前食品领域的研究热点问题。本方案基于GB 31604.35-2016《食品接触材料及制品全氟辛烷磺酸 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 的测定》标准, 采用SCIEX ExionLC™ 2.0+和Triple Quad™ System建立了食品包装材料中56种全氟化合物的快速定量方法, 该方法具有以下几个特点:

1. 本方法覆盖范围广, 包括全氟羧酸、全氟磺酸、全氟辛基磺酰胺、全氟磺酰胺基乙酸、调聚物磺酸盐、氟调醇、多氟磷酸及其它全氟替代物共56种, 远超于相关包材标准要求的种类。
2. 本方法灵敏度高, 56种全氟化合物均可达到pg级检测需求, 足以满足相关标准的要求。
3. 本方法效率高、重复性好、回收率高, 同时测定56种全氟化合物只需要12分钟, 以空白基质为溶剂, 分别添加30 ng/L、50 ng/L和100 ng/L三个浓度样品, 每个浓度重复6份, 加标回收率均在85.1%~108.7%之间, 相对标准偏差 (RSD%) 在5%以内。

1. 实验部分

1.1. 样品前处理:

本方法迁移实验采用水基食品模拟物进行迁移, 迁移试验的条件选择和操作步骤按照GB31604.1和GB5009.156的规定, 选中空心制品 (矿泉水瓶) 采用全浸没法, 加入80%容量的水, 在40℃下迁移10天, 移取迁移试验所得的水基食品模拟物7.0 mL, 加入3.0 mL甲醇混匀后, 经10000 r/min离心5 min后, 去上清液以供液相色谱-串联质谱仪测定。

1.2. 色谱方法:

色谱柱: Phenomenex Kinetex F5, 2.6 μm, 100 mm × 3.0 mm

流动相: A: 水 (2 mM乙酸铵); B: 甲醇

柱温: 40 °C

洗脱程序: 梯度洗脱 (表1)

表1. 液相洗脱梯度

Time (min)	Flow(mL/min)	B (%)
0	0.4	20
2	0.4	60
6	0.4	95
10	0.4	95
10.1	0.4	20
12	0.4	20

1.3. 质谱方法:

扫描方式: 电喷雾电离 (electrospray ionization, ESI), 负离子模式

离子源参数:

气帘气 (CUR): 30 psi; 碰撞气 (CAD): 9;

喷雾电压 (IS): -4500 V; 离子源温度 (TEM): 350 °C;

雾化气 (GAS 1): 50 psi; 辅助加热气 (GAS 2): 55 psi;

MRM离子对见附表

2. 实验结果与讨论:

2.1. 色谱条件优化

实验详细优化了色谱条件, 比较了不同品牌、不同型号的色谱柱以及流动相, 最终选择的色谱柱是Phenomenex Kinetex F5, 2.6 μm, 100 mm × 3.0 mm, 流动相为A为2 mmol/L乙酸铵溶液, B为甲醇, 兼顾了各化合物的峰型和灵敏度 (如图1所示), 并且有效的避开基质干扰, 定量结果更准确。

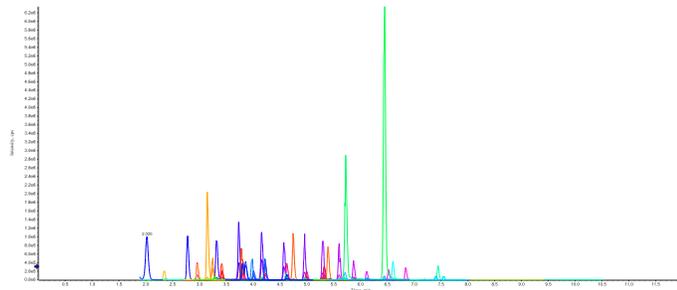


图1. 56种全氟化合物的总离子流色谱图

2.2. 线性、回收率和重复性考察

以空白水基食品模拟物为溶剂, 分别添加30 ng/L、50 ng/L和100 ng/L三个浓度样品, 每个浓度重复6份, 加标回收率均在85.1%~108.7%之间, 相对标准偏差 (RSD%) 在5% (n=6) 以内, 实验结果表明该方法具有较好的回收率以及良好的稳定性。56种全氟化合物的基质加标曲线回归系数均达到0.995以上 (如图2)。表明线性良好。

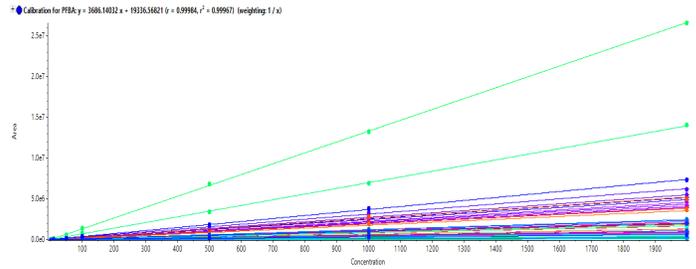


图2. 56种全氟化合物的标准曲线

3. 小结

本文采用SCIEX ExionLC™ 2.0+和Triple Quad™ System建立了食品接触材料中56种全氟化合物的快速检测方法, 该方法具有覆盖范围广, 灵敏度高, 分析速度快等特点, 足以满足标准的检测要求, 对于食品包材中全氟化合物的分析检测具有重要的参考意义。

参考文献:

1. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则, GB 31604.1-2015
2. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则, GB 5009.156-2016
3. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 全氟辛酸磺酸 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 的测定, GB 31604.35-2016

附表. 56种全氟化合物质谱离子对列表

序号	化合物名称	简写	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	DP (V)	CE (eV)
1	全氟丁酸	PFBA	213	168.9	-30	-11
			263	218.9	-30	-11
2	全氟戊酸	PFPeA	263	63	-30	-29
			312.9	268.9	-35	-13
3	全氟己酸	PFHxA	312.9	119	-35	-26
			362.9	318.9	-35	-15
4	全氟庚酸	PFHpA	362.9	168.9	-35	-21
			412.9	368.9	-35	-15
5	全氟辛酸	PFOA	412.9	168.9	-35	-25
			462.9	418.9	-40	-14
6	全氟壬酸	PFNA	462.9	218.9	-40	-23
			512.9	468.9	-60	-16
7	全氟癸酸	PFDA	512.9	218.9	-60	-24
			562.9	518.9	-60	-19
8	全氟十一酸	PFUDA	562.9	268.9	-60	-26
			612.8	568.8	-60	-19
9	全氟十二酸	PFDoA	612.8	168.9	-60	-31
			662.8	618.8	-60	-17
10	全氟十三酸	PFTrDA	662.8	168.9	-60	-34
			712.8	668.8	-30	-17
11	全氟十四酸	PFTeDA	712.8	168.9	-30	-37
			813	768.9	-70	-20
12	全氟十六酸	PFHxDA	813	168.9	-70	-35
			913	868.9	-70	-22
13	全氟十八酸	PFODA	913	168.9	-70	-38
			298.9	80	-70	-60
14	全氟丁基磺酸	PFBS	298.9	99	-70	-48
			349	80	-80	-80
15	全氟戊基磺酸	PFPeS	349	99	-80	-80
			398.9	80	-70	-80
16	全氟己基磺酸	PFHxS	398.9	99	-70	-80
			448.7	79.9	-100	-85
17	全氟庚基磺酸	PFHpS	448.7	98.9	-100	-80

序号	化合物名称	简写	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	DP (V)	CE (eV)
18	全氟辛基磺酸	PFOS	498.9	80	-60	-100
			498.9	99	-60	-95
19	全氟壬基磺酸	PFNS	549	80	-80	-100
			549	99	-80	-95
20	全氟癸基磺酸钠	PFDS	598.8	79.9	-100	-100
			598.8	98.9	-100	-100
21	全氟十二烷磺酸	PFDoS	699	80	-80	-115
			699	99	-80	-100
22	N-甲基全氟辛烷氨基乙酸	N-MeFOSAA	570	419	-40	-27
			570	218.9	-40	-34
23	N-乙基全氟辛烷氨基乙酸	N-EtFOSAA	584	419	-40	-27
			584	219	-40	-35
24	全氟2-甲基-3-氧杂己酸	HFPO-DA	328.9	185	-5	-32
			328.9	169	-5	-17
25	4,8-二噁-3H全氟壬酸乙酯	NaDONA	376.9	251	-10	-14
			376.9	84.9	-10	-34
26	2-[(6-氯-1,1,2,2,3,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟己基)氧基]-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸	9Cl-PF3ONS	530.9	351	-50	-36
			530.9	83	-50	-70
27	2-[(8-氯-1,1,2,2,3,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十六氟辛基)氧基]-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸	11Cl-PF3OUdS	630.9	450.8	-50	-41
			630.9	83	-50	-84
28	全氟-3,6-二噁庚酸	3,6-OPFHpA	295	85	-5	-38
			295	201	-5	-10
29	全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸	PFEESA	314.9	83	-30	-23
			314.9	134.9	-30	-30
30	2,2,3,3-四氟-3-(三氟甲氧基)丙酸	PF4OPeA	228.9	84.9	-5	-13
			228.9	184.9	-5	-9
31	2,2,3,3,4,4-六氟-4-(三氟甲氧基)丁酸	PF5OHxA	278.9	85	-5	-13
			278.9	235	-5	-9
32	全氟己烷膦酸	PFHxPA	399	78.8	-26	-68
33	全氟辛基膦酸	PFOPA	499	78.9	-75	-107
34	全氟癸基膦酸	PFOPA	599	79.2	-100	-102
35	6-氯全氟辛基膦酸	Cl-PFOPA	515	79	-100	-92

序号	化合物名称	简写	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	DP (V)	CE (eV)
36	1H,1H,2H,2H-全氟辛基膦酸	6:2PAP	443	97	-63	-31
			443	79.1	-63	-83
37	1H,1H,2H,2H-全氟癸基膦酸	8:2PAP	542.8	78.9	-35	-87
			542.8	97	-35	-20
38	双1H,1H,2H,2H-全氟辛基次膦酸	6:2diPAP	789	96.8	-80	-85
			789	79.1	-80	-100
39	双1H,1H,2H,2H-全氟癸基次膦酸	8:2diPAP	988.7	542.8	-100	-34
			988.7	79.1	-100	-100
40	1H,1H,2H,2H-全氟己基磺酸	4:2FTS	326.9	306.8	-50	-29
			326.9	81.1	-50	-52
41	1H,1H,2H,2H-全氟辛基磺酸	6:2FTS	426.8	407	-20	-34
			426.8	80.9	-20	-74
42	1H,1H,2H,2H-全氟癸基磺酸	8:2FTS	526.9	506.8	-50	-37
			526.9	80.9	-50	-84
43	1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基磺酸	10:2FTS	626.8	606.8	-80	-44
			626.8	80.9	-80	-108
44	6:2氟调聚醇	6:2 FTOH	423	59	-10	-55
			409	45	-10	-55
45	7:2s氟调聚醇	7:2sFTOH	473	59	-10	-60
			459	45	-10	-60
46	8:2氟调聚醇	8:2 FTOH	523	59	-10	-60
			509	45	-10	-60

序号	化合物名称	简写	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	DP (V)	CE (eV)
47	N-甲基全氟辛基磺酰胺	N-MeFOSE	616	59	-20	-70
			602	45	-20	-70
48	六氟环氧丙烷三聚酸	HFPO-TA	495	185	-20	-13
			495	119	-20	-55
49	PF8O3A2	PF8O3A2	437.1	229.1	-50	-30
			437.1	323	-50	-20
50	全氟辛烷	FOSA-I	497.8	77.9	-30	-95
			497.8	477.8	-30	-34
51	N-乙基全氟辛烷磺酰胺	N-EtFOSA-M	526	168.9	-58	-38
			526	218.9	-58	-33
52	N-甲基全氟辛烷磺酰胺	N-MeFOSA-M	511.9	168.9	-30	-36
			511.9	218.9	-30	-34
53	双(全氟氧基)膦酸钠	6:6 PFPi	700.9	400.8	-27	-72
			700.9	62.9	-27	-100
54	全氟氧基全氟辛基膦酸钠	6:8 PFPi	800.9	400.9	-30	-72
			800.9	500.8	-30	-74
55	双全氟辛基膦酸钠	8:8 PFPi	900.7	500.8	-20	-90
			900.7	63	-20	-110
56	8Cl-全氟辛烷磺酸	8Cl-PFOS	514.8	79.9	-30	-100
			514.8	98.9	-30	-97

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-MKT-02-14600-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](https://www.sciex.com.cn)