

Triple Quad™ 4500在食品塑料包材中8种抗氧化剂的应用

Detection of 8 Antioxidant Residues in Food Package by Triple Quad™ 4500

马小锋¹、程海燕¹、李立军¹、郭立海¹、秦秋明²、刘敬锐²

Ma Xiaofeng¹、Chen Haiyan¹、Li Lijun¹、Guo Lihai¹、Qin Qiuming²、Liu Jingrui²

¹, SCIEX亚太应用支持中心, 上海; ², 上海微谱化工技术服务有限公司

Key words: Food Package Antioxidant LC-MS/MS MRM

引言

塑料以其优良的特性和便宜易得的特点成为当今使用最为普遍的食品包装材料,但塑料本身并不是一种单纯的物质,人们为了让其有更好的使用特性而在生产的过程中会加入各种各样的添加剂,如抗氧化剂、增塑剂、抗静电及等用于改善塑料性能或弥补合成树脂本身性能的不足^[21]。其中在塑料中加入抗氧化剂的目的在于降低塑料在加工工程中的受热氧化,或减缓塑料在储存使用过程中由于暴露在光线下的自发氧化,防止塑料变黄、变脆以延长塑料商品寿命。但我们的食物在和塑料包装材料储存的过程中是实时和其接触的,在长时间的接触过程中会有一定的抗氧化剂迁移到我们的食物中而被我们食用,进而对我们的健康产生危害,所以近年来对于抗氧化剂的研究越来越受到广大学者的关注。本文结合实际生产中常用的8种抗氧化剂:抗氧化剂2246、2,4-二叔丁基苯酚、BHT、抗氧化剂168、抗氧化剂330、抗氧化剂1010、抗氧化剂1076以及最新的抗氧化剂PEPQ作为研究对象,采用液相色谱质谱联用仪研究食品中可能加入的抗氧化剂,并对其定量,用于预判食品包装材料中抗氧化剂的添加量,为食品材料的安全性、是否合格及抗氧化剂迁移研究提供基础。

本实验方法特点

本实验采用 Triple Quad™ 4500 三重四极杆质谱(图1)建立了食品包装材料中8种抗氧化剂的检测方法。方法具有如下特点。

1. 高通量,一针7分钟正负切换(APCI)扫描,同时对塑料中8种抗氧化剂准确定量(图2)。

2. 检测限低,检测最低可达fg级别的质量,远远满足检测的需求。
3. 前处理简单。因为仪器检出限低,可以最大限度的稀释样品,从而简化前处理流程。
4. 该方法为食品材料的安全性及为抗氧化剂迁移的提供方法参考。

仪器设备



图1. SCIEX ExionLC™ AC +Triple Quad™ 4500 LC-MS/MS系统。

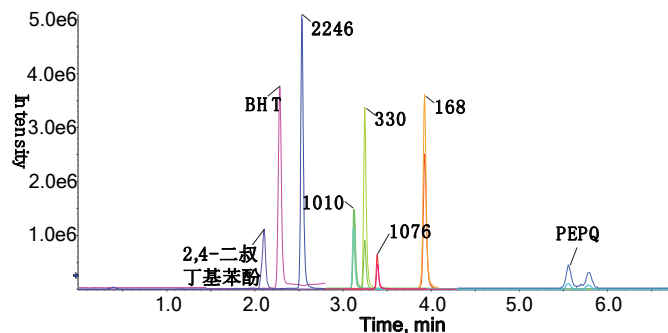


图2. 抗氧化剂色谱图。

实验方法

液相条件：

液相：SCIEX ExionLC™ AC；
 色谱柱：Phenomenonex C8, 2.6 μm, 3.0 mm × 50 mm；
 流动相：A 相为 0.02% 氨水，B 相为甲醇；
 流速：0.6 mL/min；
 色谱柱温度：40 °C；
 进样量：10 μL；
 进样器温度：15 °C；
 洗脱程序：梯度洗脱（表 1）；

表1. 液相洗脱梯度。

时间	A(%)	B(%)
0.0	40	60
2.0	2	98
5.0	2	98
5.1	40	60
7	40	60

质谱条件：

离子源参数（表 2）

表2. 离子源参数。

Curtain Gas (CUR)	30
Collision Gas	Medium
Ion Spray voltage (IS)	5500/4500
Temperature (TEM)	400
Nebulizer Gas (GS1)	60
Heater Gas (GS2)	/

离子对信息（表 3）：

样品前处理

称取食品塑料包装（规格 0.5 mm × 0.5 mm）0.5 g，用 5 mL 甲醇浸泡 24 小时，期间超声 1 小时。

试验结果

线性：各目标物线性相关系数大于 0.996（表 4）

表3. 各抗氧化剂参材料数。

化合物名称	母离子	子离子	DP	CE
抗氧化剂 2246	339.1	339.1	-10	-10
	205.1	189.1	-102	-35
2,4- 二叔丁基苯酚	205.1	173	-102	-58
	219	219	-120	-10
BHT	219	219	-120	-10
抗氧化剂 1076	548.5	475.6	80	19
	548.5	419.3	80	23
抗氧化剂 168	647.5	290.9	150	59
	647.5	347.2	150	53
抗氧化剂 330	792.5	219	145	40
	792.5	569.4	145	46
抗氧化剂 1010	1194.8	729.4	170	57
	1194.8	563.1	170	65
	1194.8	219.1	170	126
抗氧化剂 PEPQ	1035.6	773.4	20	85
	1035.6	1035.6	20	10

表4. 各抗氧化剂线性。

化合物名称	线性方程	线性范围 (μg/L)	R
抗氧化剂 2246	$y=1.08e5x+5619.43$	0.1-100	0.999
2,4 二叔丁基苯酚	$y=4916.36x+1562.74$	0.5-1000	0.998
BHT	$y=8.76e4x+2562.50$	0.05-100	0.996
抗氧化剂 168	$y=5908.00x+17020.8$	0.05-1000	0.999
抗氧化剂 330	$y=17452.0+21.60$	0.05-1000	0.997
抗氧化剂 1010	$y=1902.46x+615.24$	0.5-1000	0.999
PEPQ	$y=324.48x-787.46$	5-1000	0.996
抗氧化剂 1076	$y=94.46+278.98$	10-1000	0.999

色谱图：检出限浓度处色谱图（图 3）及检出限浓度（表 5）

表5. 各抗氧化剂检出限。

化合物名称	检出限浓度 (μg/L)
抗氧化剂 2246	0.01
2,4 二叔丁基苯酚	0.1
BHT	0.05
抗氧化剂 168	0.02
抗氧化剂 330	0.01
抗氧化剂 1010	0.01
PEPQ	0.5
抗氧化剂 1076	1

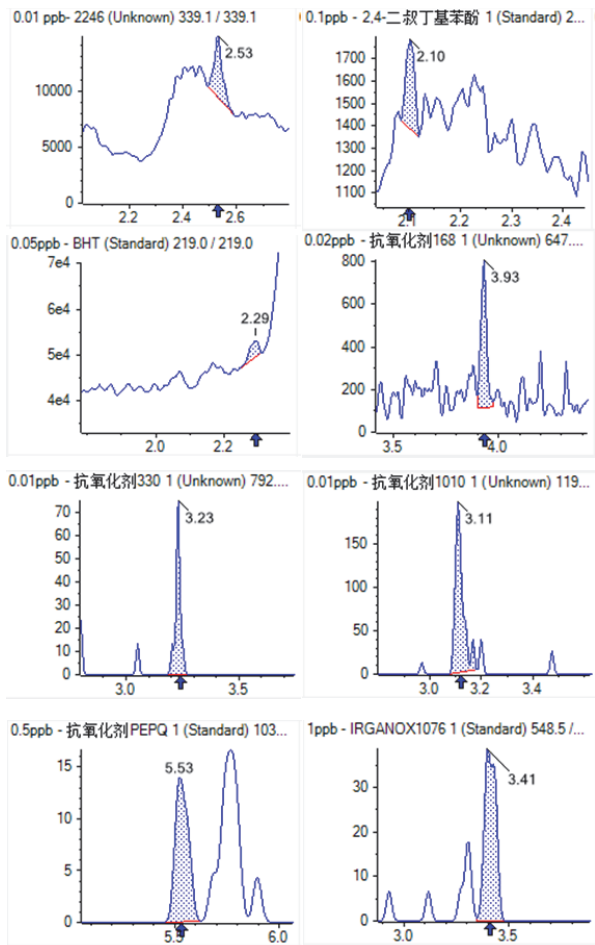


图3. 各抗氧化剂检出限处色谱图。

加标回收

取5号样品作为空白，加标浓度为10 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 的标液进行加标测试，考察方法可靠性。结果见表6

重复性

连续进样六针，考察方法重复性(浓度: 10 $\mu\text{g/L}$)，结果见表7。

表7. 各抗氧化剂重复性。

化合物名称	RSD (%)
抗氧化剂 2246	2.47
2,4- 二叔丁基苯酚	2.75
BHT	2.98
抗氧化剂 168	2.93
抗氧化剂 330	1.40
抗氧化剂 1010	2.90
PEPQ	1.95
抗氧化剂 1076	2.76

表6. 加标回收率。

化合物名称	加标点 ($\mu\text{g/L}$)	实测值	回收率
抗氧化剂 2246	10	8.8	88%
	100	94.3	94.3%
2,4- 二叔丁基苯酚	10	8.7	87%
	100	86.9	86.9%
BHT	10	8.3	83%
	100	89.4	89.4%
抗氧化剂 168	10	9	90%
	100	93.5	93.5%
抗氧化剂 330	10	8.5	85%
	100	96.5	96.5%
抗氧化剂 1010	10	8	80%
	100	97.8	97.8%
PEPQ1	10	9.3	93%
	100	93.8	93.8%
抗氧化剂 1076	10	10.7	107%
	100	118.5	118.5%

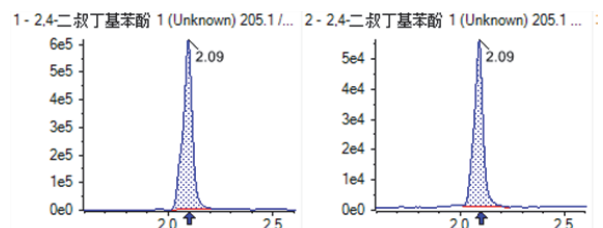
1: 此回收率为样品稀释 50 倍回收率。

样品测试

分别取 1 某品牌曲奇饼干盒塑料内衬; 2 市售豆浆吸管; 3 快餐盒; 4 某品牌果冻塑料包装, 5 某品牌饮用水瓶检测结果见表 8 和谱图结果见图 4。(单位: mg/kg)

表8. 样品测试结果。

	1	2	3	4	5
抗氧化剂 2246	ND	ND	ND	ND	ND
2,4- 二叔丁基苯酚	3.9	0.3	1.1	0.9	ND
BHT	0.1	0.005	0.008	0.1	0.003
抗氧化剂 168	312.3	152.9	160.8	483.1	0.1
抗氧化剂 330	ND	ND	ND	ND	ND
抗氧化剂 1010	55.8	25.5	8.7	144.9	0.07
PEPQ	ND	ND	ND	ND	ND
抗氧化剂 1076	545.0	2.7	173.7	3213.0	1.3



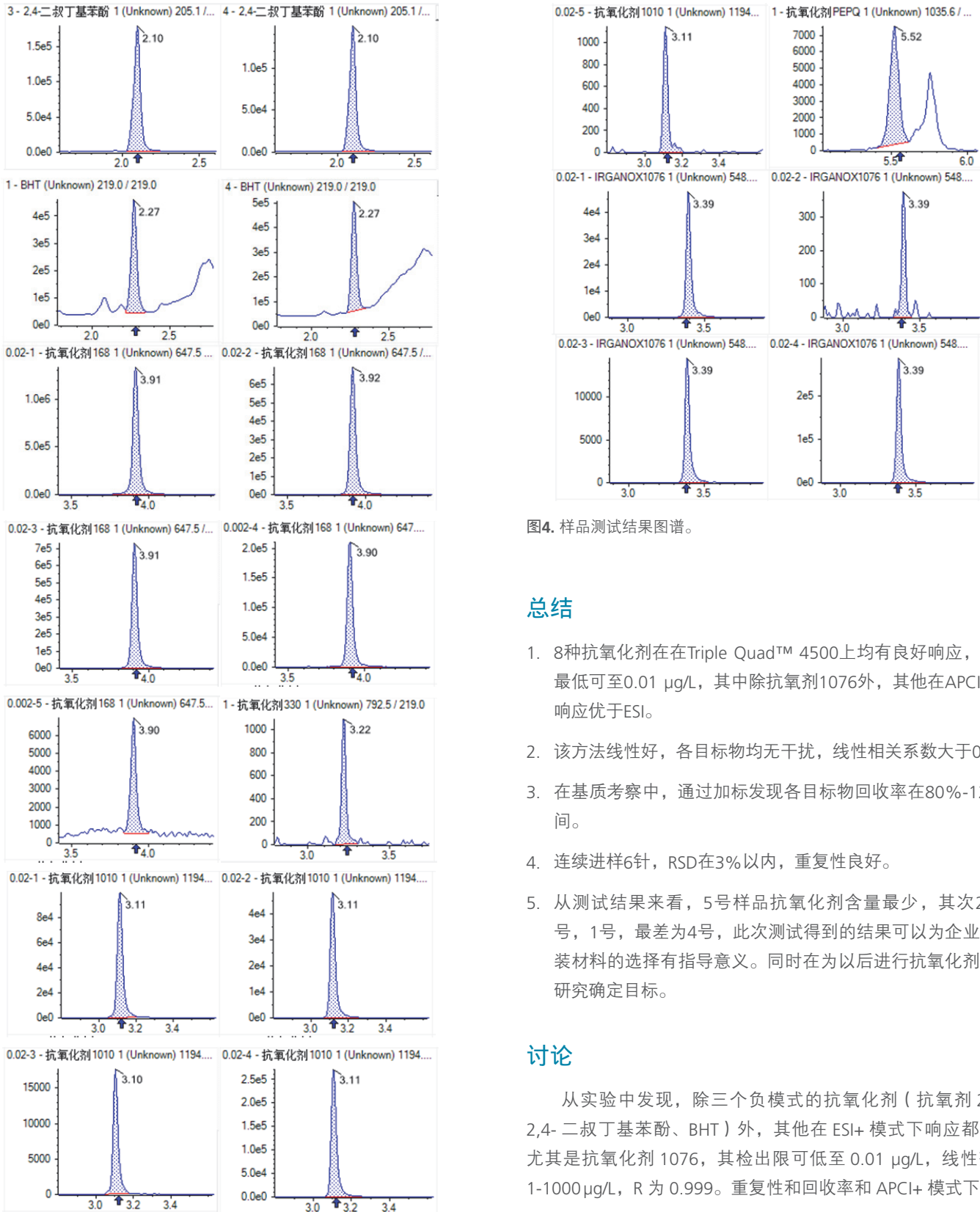


图4. 样品测试结果图谱。

总结

1. 8种抗氧化剂在Triple Quad™ 4500上均有良好响应，检出限最低可至0.01 $\mu\text{g/L}$ ，其中除抗氧化剂1076外，其他在APCI模式下响应优于ESI。
2. 该方法线性好，各目标物均无干扰，线性相关系数大于0.99。
3. 在基质考察中，通过加标发现各目标物回收率在80%-120%之间。
4. 连续进样6针，RSD在3%以内，重复性良好。
5. 从测试结果来看，5号样品抗氧化剂含量最少，其次2号，3号，1号，最差为4号，此次测试得到的结果可以为企业进行包装材料的选择有指导意义。同时为以后进行抗氧化剂的迁移研究确定目标。

讨论

从实验中发现，除三个负模式的抗氧化剂（抗氧化剂2246、2,4-二叔丁基苯酚、BHT）外，其他在ESI+模式下响应都很好，尤其是抗氧化剂1076，其检出限可低至0.01 $\mu\text{g/L}$ ，线性范围在1-1000 $\mu\text{g/L}$ ，R为0.999。重复性和回收率和APCI+模式下相当。

附录

各抗氧化剂PDE值。

化合物名称	PDE(ug/天)
抗氧化剂 2246	/
2,4-二叔丁基苯酚	145.8
BHT	10
抗氧化剂 168	2500
抗氧化剂 330	525
抗氧化剂 1010	10000
PEPQ	182000
抗氧化剂 1076	300

参考文献

1. XIE Lan GUI (Xie Langui), TANG Long (Tang Long), SUN Hui min (Sun Huimin), Et al.. Reviewed recycled plastics and its detection technologies (Recycled plastics and their detection technology advances). China J Pharm Anal (Journal of Pharmaceutical Analysis), 2010, 30 (10): 1985
2. ZENG Ren – quan. Plastic Processing Agent. Beijing: China Logistics Publishing House. 1997

For Research Use Only. Not for use in Diagnostics Procedures.

AB Sciex is operating as SCIEX.

© 2018. AB Sciex. The trademarks mentioned herein are the property of AB Sciex Pte.

Ltd. or their respective owners. AB SCIEX™ is being used under license.

RUO-MKT-02-8842-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：上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419 7200
传真：021-2419 7333

网址：www.sciex.com.cn

广州分公司
地址：广州市天河区珠江江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510 0200
传真：020-3876 0835

微博：@SCIEX