

高选择性三重四极杆GC/MS/MS在食品安全分析中的应用 — 最大残留限量水平的PCDD/F的筛选

Dirk Krumwiede, Hans-Joachim Huebschmann, 赛默飞世尔科技, 德国不来梅

关键词

EPA 1613A; 食品安全分析; 多重反应监测MRM; PCB; PCDD; PCDF; 筛选

摘要

本文介绍了一种食品中PCDD/Fs和PCBs在相关最大残留限量水平上的痕量筛选方法。方法采用了三重四极杆质谱仪, 并配备双曲面四极杆以增强选择性。本文描述的MRM方法测定多氯二恶英/呋喃和PCBs时, 从两个不同的母离子中选择MS/MS离子对, 分别检测各级氯的对应子离子。分析方法符合美国环保署 (US EPA) 已确立的1613A方法, 采用¹³C标记的内标物质, 同位素稀释定量。

前言

多氯二恶英 (PCDDs/PCDFs) 和多氯联苯是目前食品安全领域最为关心的污染物之一。全世界范围内已经采取了各种措施来降低全球污染, 其在饲料和食品中的含量不断减少。与这些污染物的常规含量不断降低不同, 食物链中持续出现了地区性“事件”, 高浓度二恶英对全世界造成了冲击 (爱尔兰猪肉, 意大利马苏里拉奶酪, 以及其他一些事件)。

在食品生产和控制中, 需要监测原材料和产品中低浓度的污染物是否符合现行法令的要求。欧洲的法规中对食品中二恶英和与二恶英类似的PCB污染物的最大浓度, 以及筛选和验证的分析方法有相关规定^{1,2}。通过各种分析技术及其组合的鉴定点数目, 对使用的分析方法的性能进行了规定³。其中以采用GC/MS/MS技术的仪器筛选方法, 测定两个母离子以及各一个子离子时能得到五个鉴定点, 如表1所示。

分析技术	离子数	鉴定点数
GC/MS (EI或CI)	N	n
GC/MS (EI和CI)	2 (EI) + 2 (CI)	4
GC/MS (EI和CI) 2个	2 (衍生物A) + 2 (衍生物B)	4
衍生物		
GC/MS-MS	1个母离子和2个子离子	4
GC/MS和HRMS	2+1	4
GC/MS/MS	2个母离子, 各1个子离子	5
HRMS	N	2n

表1: 各种GC/MS技术能得到的鉴定点数目 (N, n=整数)³



样品筛选要求用较少的花费测定大量的样品。而高分辨率质谱通常用于验证不符合规定的样品, 其他一些分析技术也被用做此用途, 如生物测定方法。三重四极杆GC/MS技术采用类似的样品前处理步骤, 能消除生物测定方法中常出现的假阳性结果, 并且能为规定的低水平的痕量级目标化合物提供高灵敏度和可靠的定量结果。

目前, 三重四极杆GC/MS/MS已经成为食品和环境分析中优先的污染物和杀虫剂的标准分析方法。Thermo Scientific TSQ Quantum XLS能获得高选择性的母离子, 配备高精度的双曲面四极杆技术更能提高基体中低浓度污染物的选择性。



Thermo
SCIENTIFIC

材料和方法

所有样品分析是在TSQ Quantum™ GC-MS/MS系统上进行，此系统配备Thermo Scientific TRACE GC Ultra气相色谱仪。TRACE GC Ultra™配有分流/不分流进样口。进样系统为Thermo Scientific TriPlus AS液体自动进样器。毛细管柱为Thermo Scientific TRACE TR-Dioxin 5MS色谱柱（5%苯基薄膜），长30 m，内径0.25 mm，膜厚度0.10 μm。表2为TRACE GC Ultra和TSQ Quantum XLS质谱的仪器优化条件。

TRACE GC Ultra	
进样口	分流/不分流, 260 °C, 1.2 min 不分流
进样体积:	2 μL
载气:	He, 恒定流速, 0.8 mL/min
色谱柱类型:	TRACE TR-Dioxin 5MS, 5%苯基膜 (长30 m×内径0.25 mm×膜厚度0.1 μm)
程序升温:	初始120 °C保持2分钟, 以10° C/min速度升至220 °C, 保持2分钟, 以3° C/min速度升至260 °C
传输线温度:	270 °C

TSQ质谱	
离子源温度:	250 °C, CEI离子盒
离子化:	El, 40 eV
发射电流:	100 μA
分辨率:	0.7 Da Q1, Q3
碰撞气:	氙气, 2.0 mTorr
碰撞能:	22 eV

表2: GC和MS的仪器参数

电子能的优化对获得二恶英的最佳检测结果非常重要。TSQ Quantum XLS的最佳电子能在优化的灵敏度下为40 eV。此参数在使用的仪器上都应该测定一次；最佳值一般在40到50 eV之间。

分析方法使用13C标记的内标物（惠灵顿，圭尔夫，ON，加拿大）按照US EPA 1613A方法进行操作。样品在净化时加入内标物以测定回收率和制备提取物（替代标样）。

数据采集采用TSQ SRM模式，按照较早的研究结果选择每个同系物和内标物中氯分子同位素簇中强度最高的两个离子^{4,5}。多重反应监测序列（MRM）在包含不同级别氯洗脱的保留时间段内进行设置。不同级别氯的数据采集采用连续的SRM模式能最有效的进行程序设置。五段程序设置就能包含所有相关的同系物和内标物。每个连续的采集时间段内母离子到子离子的SRM离子对如表3所示。

结果与讨论

TSQ Quantum XLS能用于筛选和定量测定复杂基体样品中低浓度的多氯二恶英，呋喃和PCBs，并保证结果的高确定度。添加的13C标记的内标物质能非常可靠的检测出来，这在测定复杂基体背景中的各种不同样品时已经得到确认（见图1中EPA 1613 CS1分析）。

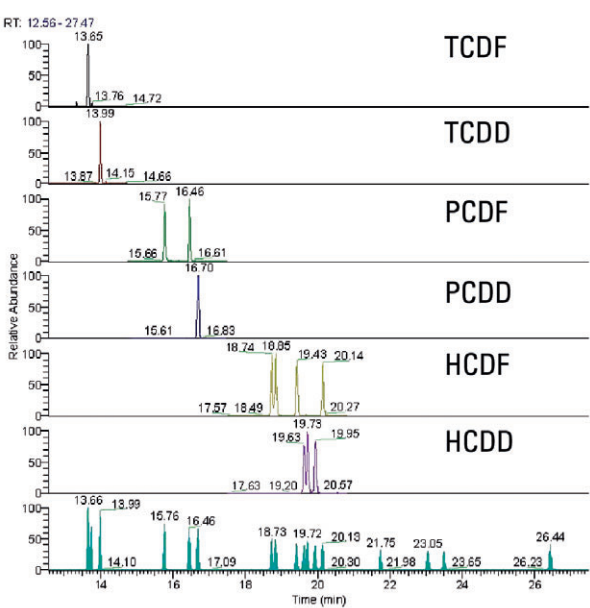


图1: EPA 1613 CS1标准1/10稀释; 2 μL进样量, Quantum GC SRM模式 (各成分浓度: tcdd/tcdf: 50 fg/μL; 五到七取代二恶英/呋喃: 250 fg/μL)

TSQ Quantum XLS及其独特的双曲面四极杆技术，为不同复杂基体中低浓度的二恶英和PCB的测定提供了出众和始终如一的高选择性。图2和3中列举了鱼样品的分析。本文提议的MS/MS测定方案选用两个母离子，并在SRM模式分别测定其子离子，为复杂基体中低浓度的二恶英/呋喃和PCBs的分析筛选提供了一种非常有价值的解决方案。对于食品样品的快速控制，此方法提供了五个鉴定点。

采用TSQ Quantum XLS的安全筛选方法覆盖了进样量低于100 fg绝对量的每种化合物，只需采用现有的净化步骤和进样技术即可轻易的实现。阳性筛选结果和小范围内的阴性结果必须选用验证方法进行确认，通常为高分辨率质谱（HRMS）²。现代HRMS系统，如Thermo Scientific DFS高分辨率GCMS，能提供低至fg级别的验证结果。TSQ Quantum XLS的高基体选择性和痕量水平的高灵敏度能提高样品通量，为食品工业，合同和政府控制实验室提供高生产率的解决方案。

段	开始时间 (min)	持续时间 (min)	终止时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (s)	化合物
1	0	14.74	14.74	303.90	240.94	0.11	TCDF
				305.90	242.94	0.11	TCDF
				315.94	251.97	0.02	[13C ₁₂]TCDF ISTD
				317.94	253.97	0.02	[13C ₁₂]TCDF ISTD
				319.90	256.90	0.11	TCDD
				321.89	258.89	0.11	TCDD
				331.94	267.97	0.02	[13C ₁₂]TCDD ISTD
				333.93	269.97	0.02	[13C ₁₂]TCDD ISTD
				339.86	276.90	0.13	PeCDF
				341.86	278.89	0.13	PeCDF
2	14.74	2.74	17.48	351.90	287.93	0.02	[13C ₁₂]PeCDF ISTD
				353.90	289.93	0.02	[13C ₁₂]PeCDF ISTD
				355.85	292.85	0.13	PeCDD
				357.85	294.85	0.13	PeCDD
				367.90	303.90	0.02	[13C ₁₂]PeCDD ISTD
				369.89	305.89	0.02	[13C ₁₂]PeCDD ISTD
				371.82	308.86	0.16	HeCDF
				373.82	310.86	0.16	HeCDF
				383.86	319.90	0.02	[13C ₁₂]HeCDF ISTD
				385.86	321.89	0.02	[13C ₁₂]HeCDF ISTD
3	17.48	3.31	20.79	387.82	324.82	0.16	HeCDD
				389.82	326.82	0.16	HeCDD
				399.86	335.86	0.02	[13C ₁₂]HeCDD ISTD
				401.86	337.86	0.02	[13C ₁₂]HeCDD ISTD
				407.78	344.82	0.17	HpCDF
				409.78	346.82	0.17	HpCDF
				419.82	355.86	0.02	[13C ₁₂]HpCDF ISTD
				421.82	357.85	0.02	[13C ₁₂]HpCDF ISTD
				423.78	360.78	0.17	HpCDD
				425.77	362.77	0.17	HpCDD
4	20.79	3.64	24.42	435.82	371.82	0.02	[13C ₁₂]HpCDD ISTD
				437.81	373.81	0.02	[13C ₁₂]HpCDD ISTD
				441.76	378.80	0.18	OCDF
				443.76	380.79	0.18	OCDF
				453.78	389.82	0.02	[13C ₁₂]OCDF ISTD
				455.78	391.81	0.02	[13C ₁₂]OCDF ISTD
				457.74	394.74	0.18	OCDD
				459.74	396.74	0.18	OCDD
				469.78	405.78	0.02	[13C ₁₂]OCDD ISTD
				471.78	407.78	0.02	[13C ₁₂]OCDD ISTD
5	24.42	3.57	28.00				

表3: 四到七取代PCDFs/PCDDs的SRM离子对

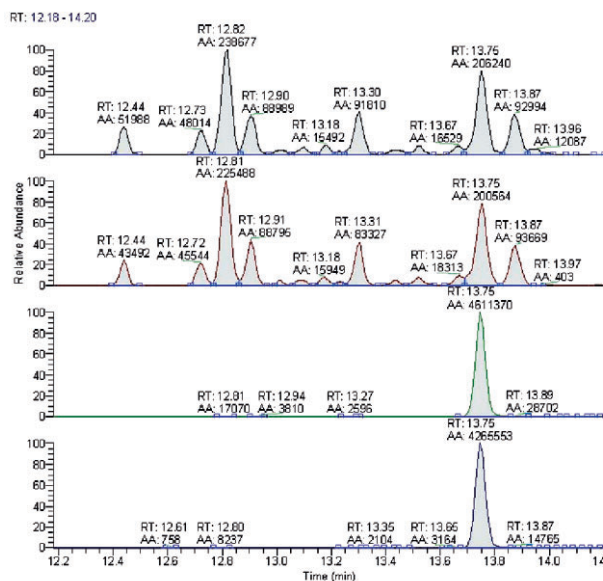


图2: 某鱼样品提取物中四取代呋喃的截图, 2 μ L进样量。上图: 中等fg级浓度 (500-600 fg tcdf) 的主要成分的峰。下图: 标记的内标物。

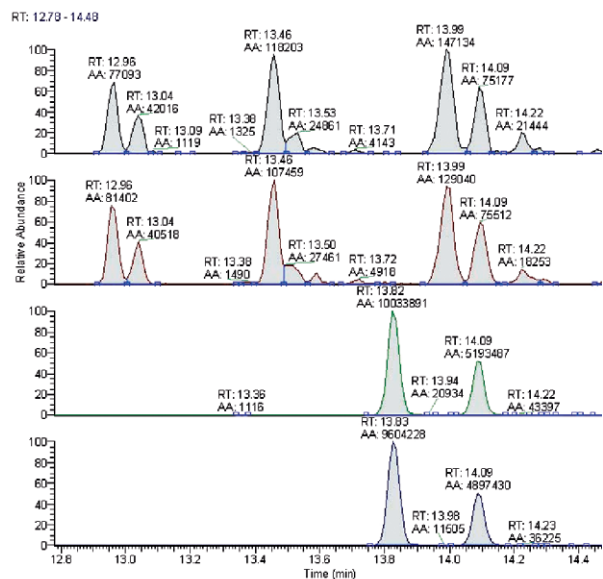


图3: 某鱼样品提取物中四取代二恶英, 1 μ L进样量。上图: 中等fg级浓度 (200-300 fg tcdd) 的主要成分的峰。下图: 标记的内标物回收率和替代标样。

结论

Thermo Scientific TSQ Quantum XLS能用于筛选和定量测定复杂基体样品中低浓度的多氯二恶英, 呋喃和PCBs, 并保证结果的高确定度。本文采用的MS/MS测定方案选用两个母离子, 并测定两个相对应的同类离子, 为复杂基体中相关MRL水平下的二恶英/呋喃和dl-PCBs的分析筛选提供了一种非常有价值的解决方案。对于食品样品的快速控制, 本文的TSQ Quantum XLS GC-MS/MS方法能提供五个鉴定点, 高于EU法规规定的最少四个鉴定点的要求。

采用TSQ Quantum XLS的安全筛选方法覆盖了进样量大于或等于100 fg绝对量的每种化合物, 只需采用现有的净化步骤和灵活的进样技术即可轻易的实现。阳性筛选结果和小范围内的阴性结果必须选用验证方法进行确认, 这种验证方法通常为高分辨率质谱 (HRMS)。现代HRMS系统, 如Thermo Scientific DFS高分辨率GC-MS, 能提供低至fg级别的验证结果。TSQ Quantum XLS的高基体选择性和痕量水平的高灵敏度能提高样品通量, 为食品工业, 合同和政府控制实验室提供高生产率和经济的筛选解决方案。

参考文献

1. COUNCIL REGULATION (EC) No 2375/2001 of 29 November 2001 amending Commission Regulation (EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, Official Journal of the European Communities, L 321/1, 6.12.2001.
2. COMMISSION DIRECTIVE 2002/69/EC of 26 July 2002 laying down the sampling methods and the methods of analysis for the official control of dioxins and the determination of dioxin-like PCBs in foodstuffs, Official Journal of the European Communities, L 209/5, 6.8.2002.
3. COMMISSION DECISION of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results, Official Journal of the European Communities, L 221/1, 17.8.2002.
4. Krumwiede, D., Huebschmann, H.J., "Confirmation of Low Level Dioxins and Furans in Dirty Matrix Samples using High Resolution GC/MS", Application Note 30112, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany, 2008.
5. Krumwiede, D., Huebschmann, H.J., "Analysis of PCBs in Food and Biological Samples Using GC Triple Quadrupole GC-MS/MS", Application Note 10262, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany, 2008.

原始数据采集于Thermo Scientific TSQ Quantum GC。Thermo Scientific Quantum XLS的性能通常符合或超过这些结果。

上海
上海浦东
新金桥路27号6号楼
邮编: 201206
电话: 021-68654588
传真: 021-64457830

北京
北京东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼F座7层
邮编: 100007
电话: 010-84193588
传真: 010-66210845

广州
广州市东风中路410-412号
时代地产中心3001-04室
邮编: 510030
电话: 020-83145188
传真: 020-83145288

服务热线
800 810 5118
400 650 5118
analyze.cn@thermofisher.com
www.thermo.com.cn

Thermo
SCIENTIFIC
Part of Thermo Fisher Scientific