

液相色谱-串联质谱法测定食品包装 PE 材料中 荧光增白剂残留量

张 云^{1*}, 吕水源², 阙文英¹

(1. 三明海关综合技术服务中心, 三明 365000; 2. 福州海关技术中心, 福州 350001)

摘 要: **目的** 建立同时测定食品包装 PE 材料中荧光增白剂 WS、PF、OB、EBF、EGM、KCB、KSN、OB-1 等 8 种荧光增白剂含量的检测方法。**方法** 采用液相色谱-串联质谱法建立食品包装 PE 材料中 8 种荧光增白剂同时测定方法。食品包装 PE 材料中的荧光增白剂经四氢呋喃和 N,N-二甲基甲酰胺提取后, 采用 Discovery C₁₈ 柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm)色谱柱, 以乙腈和 5 mmol/L 乙酸铵-甲酸溶液作为流动相, 梯度洗脱, 液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)电喷雾电离源, 正离子多反应监测模式测定, 外标法定量。**结果** 本文建立的食品包装 PE 材料中 8 种荧光增白剂检测低限均可达到 0.01 mg/kg; 在 0.01~6.25 mg/L 浓度范围内相关系数均大于 0.995, 线性关系良好; 在 0.05、0.25、1.25 mg/kg 3 个浓度水平加标回收, 回收率在 70.8%~99.6%之间; 相对标准偏差在 1.56%~9.66%之间。**结论** 该方法净化效果好、灵敏度高, 且快速简便, 可应用于食品包装 PE 材料中荧光增白剂残留量的检测分析。

关键词: 荧光增白剂; 液相色谱-串联质谱; 食品包装材料; PE 塑料; 高通量检测

Determination of fluorescent whitening agent residues in PE materials for food packaging by liquid chromatography tandem mass spectrometry

ZHANG Yun^{1*}, LV Shui-Yuan², Que Wen-Ying¹

(1. Comprehensive Technology Service Center of Sanming Customs, Sanming 365000, China;
2. Technology Center of Fuzhou Customs, Fuzhou 350001, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of fluorescent whitening agent WS, PF, OB, EBF, EGM, KCB, KSN, OB-1 in PE materials for food packaging. **Methods** The simultaneous determination of 8 fluorescent brighteners in PE materials for food packaging was established by liquid chromatography tandem mass spectrometry. The fluorescent whitening agents in food packaging plastic materials were extracted by tetrahydrofuran and N, N- two methylformamide, then was separated on a discovery C₁₈ (150 mm×4.6 mm, 5 μm) column with acetonitrile and 5 mmol/L ammonium acetate formic acid as mobile phase for gradient elution, detected by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) electrospray ionization source, positive ion multiple reaction monitoring mode, and quantified by external method. **Results** The detection limits of 8 fluorescent whitening agents in food packaging PE materials established in this paper were all 0.01 mg/kg. The

基金项目: 福建省科技计划项目(2015Y0001)

Fund: Supported by the Science and Technology Program of Fujian Province (2015Y0001)

*通讯作者: 张云, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品及其接触产品质量安全检测。E-mail: 48965461@qq.com

*Corresponding author: ZHANG Yun, Master, Senior Engineer, Comprehensive Technical Service Center of Sanming Customs, No.30 of Qianlong New Village, Meilie District, Sanming 365000, China. E-mail: 48965461@qq.com

correlation coefficient was greater than 0.995 in the concentration range of 0.01–6.25 mg/L, and the linear relationship was good. The recovery rate was 70.8%–99.6% in the concentration levels of 0.05, 0.25 and 1.25 mg/kg, and the relative standard deviation was 1.56%–9.66%. **Conclusion** The method has the advantages of good purification effect, high sensitivity, fast and simple, and can be applied to the determination of fluorescent whitening agent residues in PE materials for food packaging.

KEY WORDS: fluorescent brightener; liquid chromatography tandem mass spectrometry; food packaging materials; PE plastic; high-throughput detection

1 引言

近几年,由食品包装材料引入的食品中有毒有害物质风险监测问题已得到社会各界广泛关注^[1]。荧光增白剂主要在洗涤剂、造纸、纺织等行业中使用^[2],近年来,逐渐渗透到塑料制品领域^[3]。科学表明,人体一旦摄入荧光增白剂,会严重损害肝脏,且很难代谢出去,摄入过量的荧光增白剂,则可能诱发细胞癌变^[4]。塑料制品中常用的几种荧光增白剂有荧光增白剂 WS、荧光增白剂 PF、荧光增白剂 OB、荧光增白剂 EBF、荧光增白剂 EGM、荧光增白剂 KCB、荧光增白剂 KSN、荧光增白剂 OB-1 等。我国 2016 年发布的强制性国家标准 GB 9685-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》^[5]明确对荧光增白剂在食品接触材料中的使用进行了严格的限制,如:荧光增白剂 OB 和荧光增白剂 OB-1 的特定迁移限量(specific migration limit, SML)分别为 0.6 mg/kg 和 0.05 mg/kg。因此,研究食品包装塑料材料中荧光增白剂的测定方法具有重要的现实意义。

荧光增白剂的检测方法主要有分光光度法^[6,7]、气相色谱法、液相色谱法^[8-16]、液相色谱串联质谱法^[17]。分光光度法不能同时测定多种荧光增白剂,难以准确定性;气相色谱法灵敏度相对较低;液相色谱法抗复杂基质干扰能力相对较差;液相色谱-串联质谱法具备高灵敏度、高分离能力和高选择性等优点,近年来在食品及其接触产品质量安全分析中广泛应用。本研究采用液相色谱-串联质谱电喷雾电离源(ESI),正离子多反应检测模式(multiple reaction monitoring, MRM),建立食品包装 PE 材料中荧光增白剂 WS、PF、OB、EBF、EGM、KCB、KSN、OB-1 等多种荧光增白剂的同时测定方法。以期满足相关食品安全国家标准中荧光增白剂的检测需求。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

荧光增白剂 WS(7-二乙氨基-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮, CAS: 91-44-1)、荧光增白剂 PF (1,2-双(5-甲基-2-苯并噻唑基)-乙炔, CAS: 1041-00-5)、荧光增白剂 OB

(2,5-双(5-叔丁基-1,3-苯并噻唑-2-基)噻吩, CAS: 7128-64-5)、荧光增白剂 EBF (2,5-二(2-苯并噻唑基)噻吩, CAS: 2866-43-5)、荧光增白剂 EGM (7-[2H-萘并-(1,2-d)三唑-2-基]-3-苯基-2H-1-苯并吡喃-2-酮, CAS: 3333-62-8)、荧光增白剂 KCB (1,4-双(苯并恶唑-2-基)萘, CAS: 5089-22-5)、荧光增白剂 KSN (4,4'-双(5-甲基-2-苯并恶唑基)二苯乙烯, CAS: 5242-49-9)、荧光增白剂 OB-1 (2,2-(4,4-二苯乙烯基)双苯并噻唑, CAS: 1533-45-5)标准品(纯度均大于 98%,温州莱恩化工有限公司);甲醇、乙腈、四氢呋喃、无水乙酸铵(色谱纯,美国 Dikma 公司),四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、冰乙酸(分析纯,国药集团化学试剂公司)。

2.2 仪器与设备

API3200 液相色谱串联质谱仪(美国 AB 公司); AS3120 超声波清洗器(天津奥特赛思仪器有限公司); ST16R 台式冷冻离心机(美国热电公司); XB220A 电子天平(瑞士普利赛斯公司); SPT-24A 全自动氮气吹扫浓缩仪(北京斯珀特科技有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 溶液的配制

荧光增白剂标准溶液:分别称取适量 2.1 中的荧光增白剂标准品用色谱纯四氢呋喃配制成 100 mg/L 的标准储备液,使用时根据需要配成系列标准工作液;洗脱液:乙腈-5 mmol/L 乙酸铵溶液(58:42, V/V),临用现配。

2.3.2 样品前处理

准确称取 1.00 g(精确至 0.01 g)食品包装 PE 材料样品于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,依次准确加入 10 mL 四氢呋喃和 10 mL DMF,于 40 °C 下振荡提取 20 min,超声提取 10 min,至混匀器上边混匀边顺序滴入 5 mL 甲醇,充分混匀后,于高速离心机中 10000 r/min, 0 °C 冷冻离心 5 min,取 10 mL 上清液于 50 °C 下氮气吹干,准确加入 1.0 mL 洗脱液洗脱,过膜后待测。

2.3.3 液相色谱条件

色谱柱: Discovery C₁₈ 柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm);柱温: 30 °C;流速: 0.8 mL/min;进样量: 50 μL;梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 Wash process of liquid chromatograph

时间/min	5 mmol/L 乙酸铵溶液/%	0.1%乙酸乙腈/%
0	42	58
0.50	42	58
2.50	2	98
15.00	2	98
15.01	42	58
16.00	42	58

2.3.4 质谱条件

离子源: ESI 源, 正离子模式; 扫描方式: MRM; 定性离子对、定量离子对、去簇电压、碰撞气能量、碰撞池出口电压见表 2。

2.4 空白试验

用高纯水代替试验样品, 采用与 2.3 相同的试剂和方法, 制备空白溶液。

3 结果与分析

3.1 前处理方法的优化

本试验对比了三氯甲烷、甲苯、四氢呋喃以及 DMF

几种提取试剂对食品包装 PE 样品中荧光增白剂的提取效果。在相同的提取条件下(40 °C振荡提取 20 min, 超声提取 10 min, 试剂用量 20 mL), 四氢呋喃和 DMF 对食品包装 PE 样品中荧光增白剂的回收率水平相对较高, 但个别目标物提取效果还不够理想。为提高整体回收率水平, 本文将四氢呋喃和 N,N-二甲基乙酰胺 1:1 混合液作为提取试剂, 在相同的提取条件下, 8 种荧光增白剂均能得到较好的提取效果, 结果如图 1 所示。

3.2 仪器条件的优化

本研究采用 ESI 电喷雾离子源、正负离子扫描模式, 在相同浓度下(质量浓度均为 10 mg/L), 对上述 8 种荧光增白剂的质谱条件进行优化。对比了 [M-H]⁻、[M+H]⁺、[M+NH₄]⁺、[M+Na]⁺ 4 种离子化模式的信号强度, 结果显示, 8 种荧光增白剂的 [M+H]⁺ 离子强度较高, 且较稳定。各种荧光增白剂的定性定量离子对及相应的质谱参数见表 2。另外, 对比了 LC-MS/MS 常用的有机系流动相甲醇和乙腈的色谱分离效果, 结果发现, 甲醇作为有机流动相时, 8 种荧光增白剂的色谱峰基线分离效果较差, 且存在拖尾现象(图 2); 而用乙腈作为有机流动相时, 可以使色谱峰完全基线分离, 且峰形较好(图 3)。考察了不同的梯度洗脱条件, 在表 1 所述的梯度条件下分离效果最佳, 且信号较强。8 种荧光增白剂的 TIC 总离子流分离色谱图见图 3。

表 2 8 种荧光增白剂的质谱参数
Table 2 Mass spectrometry parameters of 8 kinds of fluorescent whitening agents

目标化合物名称	离子对 <i>m/z</i>	去簇电压/eV	碰撞气能量/eV	碰撞池出口电压/eV
荧光增白剂 WS	232.1/188.1*	53	36	3
	232.1/160.1	53	44	3
荧光增白剂 PF	291.1/77.1*	58	73	3
	291.1/107.1	58	37	3
荧光增白剂 OB	431.1/415.1*	86	54	5
	431.1/134.1	86	62	5
荧光增白剂 EBF	319.1/226.1*	75	41	3
	319.1/200.1	75	50	3
荧光增白剂 EGM	390.1/165.1*	83	62	8
	390.1/208.1	83	49	8
荧光增白剂 KCB	363.1/270.1*	68	45	3
	363.1/244.1	68	51	3
荧光增白剂 KSN	429.1/221.1*	95	50	3
	429.1/207.1	95	50	3
荧光增白剂 OB-1	415.1/207.1*	85	48	5
	415.1/321.1	85	53	5

注: *表示定量离子对。

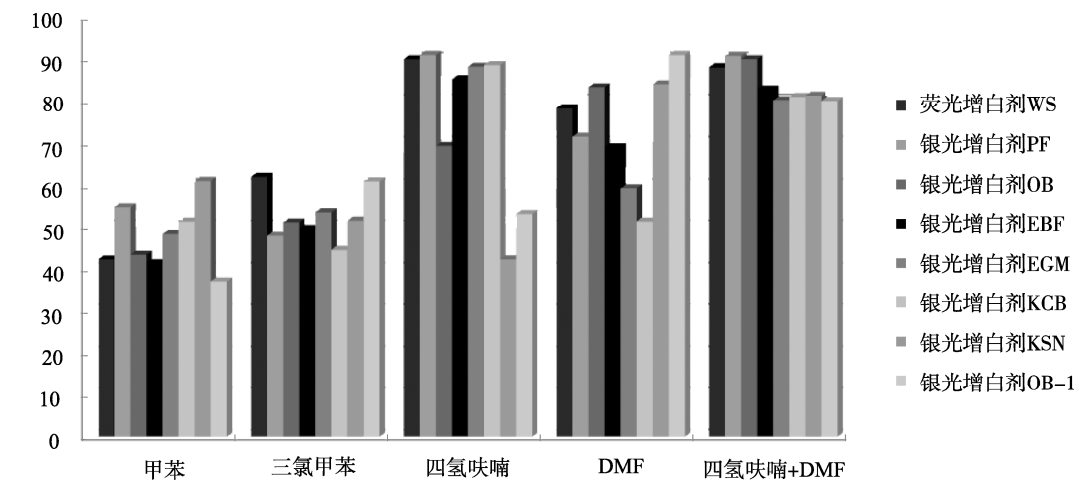


图 1 不同提取试剂前处理的回收率对照(n=6)
Fig.1 Comparison of recovery rate of pretreatment with different extraction reagents(n=6)

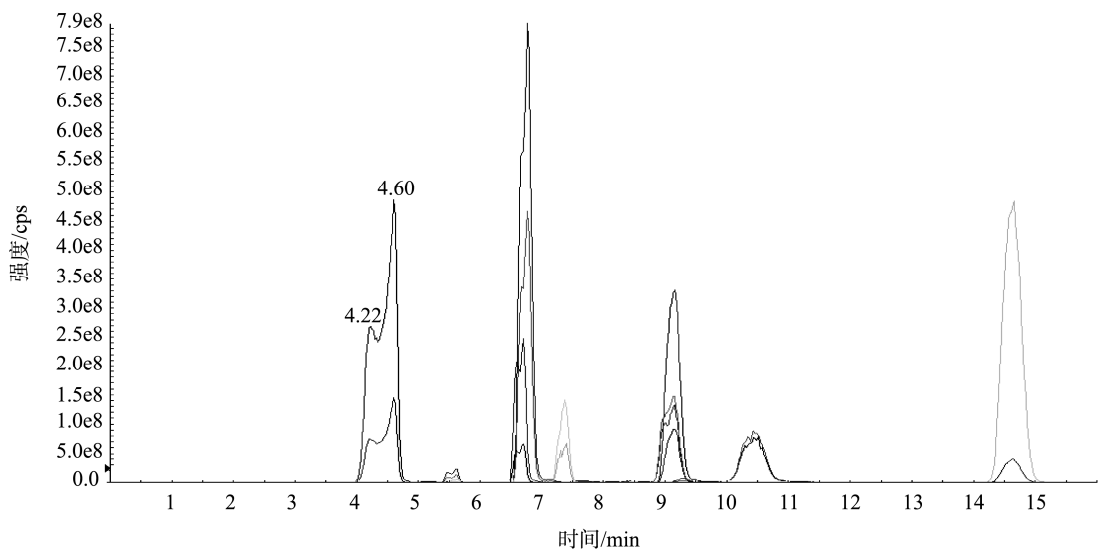


图 2 甲醇为有机相时荧光增白剂谱图
Fig.2 Spectrogram of fluorescent brightener with methanol as organic phase

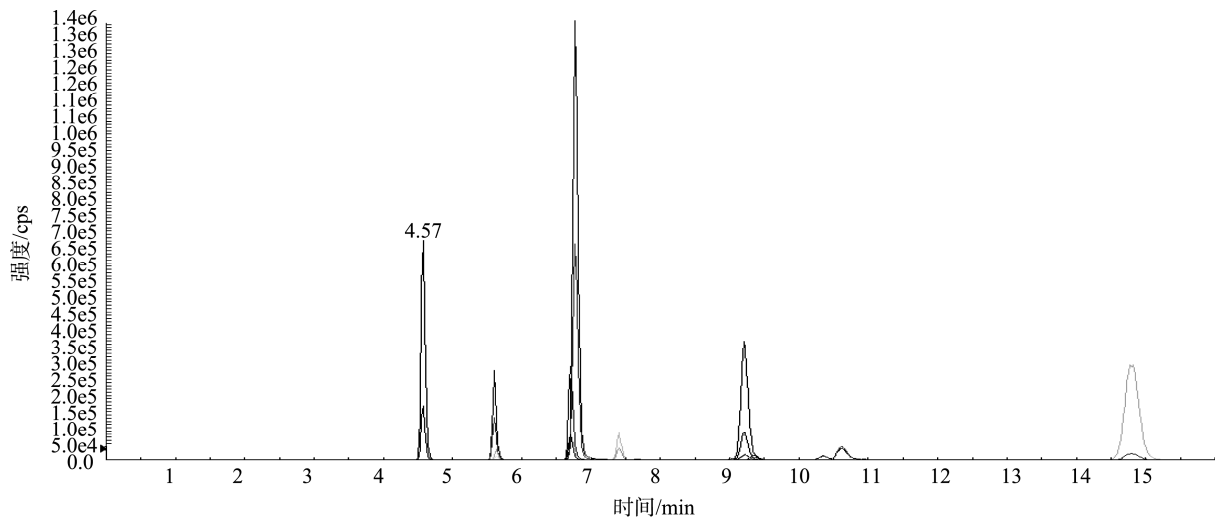


图 3 8 种荧光增白剂的 TIC 色谱图
Fig.3 Total ion flow separation chromatogram of 8 fluorescent whitening agent standards

3.3 方法的线性范围和检出限

准确配置浓度为 0.01、0.05、0.25、1.25、6.25 mg/L 的 8 种荧光增白剂标准混合溶液,按照 2.3 所述条件进行测定。8 种荧光增白剂的线性回归方程、相关系数、检出限(LOD)及定量限(LOQ)见表 3。

3.4 方法的准确度和精密度

准确称取不含荧光增白剂的阴性食品包装 PE 塑料样品,分别添加系列浓度的标准溶液,按照 2.3 实验方法开展回收率实验,计算平均回收率和相对标准偏差,结果见表 4。

表 3 8 种荧光增白剂的线性回归方程、相关系数、LOD 及 LOQ
Table 3 Linear regression equations, relative modulars, detection limits and quantification limits of 8 kinds of fluorescent whitening agents

化合物名称	线性回归方程	<i>r</i>	LOD/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)
荧光增白剂 WS	$Y=2.11\times10^5X+1.46\times10^5$	0.9982	0.0028	0.0093
荧光增白剂 PF	$Y=5.22\times10^5X+3.95\times10^5$	0.9991	0.0023	0.0077
荧光增白剂 OB	$Y=2.51\times10^5X+1.55\times10^5$	0.9956	0.0029	0.0097
荧光增白剂 EBF	$Y=4.66\times10^4X+1.26\times10^4$	0.9979	0.0021	0.0070
荧光增白剂 EGM	$Y=3.06\times10^6X-2.44\times10^3$	0.9951	0.0021	0.0070
荧光增白剂 KCB	$Y=1.06\times10^5X+2.47\times10^5$	0.9972	0.0030	0.0099
荧光增白剂 KSN	$Y=2.03\times10^6X+1.14\times10^4$	0.9998	0.0029	0.0097
荧光增白剂 OB-1	$Y=3.37\times10^4X+1.07\times10^5$	0.9991	0.0025	0.0083

表 4 8 种荧光增白剂的回收率和精密度(*n*=6)
Table 4 Recoveries and precisions of 8 kinds of fluorescent whitening agents (*n*=6)

药物名称	添加量/(mg/kg)	回收率/%					平均回收率/%	相对标准偏差/%
荧光增白剂 WS	0.05	89.5	95.7	91.8	76.0	81.3	93.8	8.78
	0.25	74.8	73.2	79.6	83.8	75.8	73.6	5.37
	1.25	88.6	85.7	86.7	76.7	92.3	98.5	8.25
荧光增白剂 PF	0.05	76.0	85.0	99.6	87.2	79.7	81.9	9.66
	0.25	86.0	71.4	84.6	88.0	73.0	74.4	9.31
	1.25	77.6	88.0	85.6	79.6	80.2	92.1	6.72
荧光增白剂 OB	0.05	73.4	84.5	79.6	94.5	82.7	83.5	8.32
	0.25	82.3	87.9	83.5	84.5	92.5	82.8	4.59
	1.25	82.4	94.5	88.6	87.3	87.5	91.6	4.65
荧光增白剂 EBF	0.05	94.5	84.5	99.1	82.4	83.5	79.6	8.83
	0.25	83.5	81.5	79.6	82.3	84.5	82.8	2.06
	1.25	87.3	81.6	82.4	87.5	88.6	91.6	4.41
荧光增白剂 EGM	0.05	79.7	71.3	81.2	78.1	76.9	74.3	4.72
	0.25	84.0	82.8	80.4	85.2	73.6	76.2	5.72
	1.25	73.5	71.4	71.8	72.5	73.4	77.6	3.05
荧光增白剂 KCB	0.05	76.8	82.1	96.3	77.9	94.3	87.4	9.64
	0.25	83.2	84.5	86.3	77.4	89.9	81.2	5.12
	1.25	87.8	81.6	82.4	89.6	80.4	83.6	4.34
荧光增白剂 KSN	0.05	83.9	74.1	77.1	75.1	76.8	88.1	7.02
	0.25	86.6	75.4	70.8	79.0	82.8	72.4	7.87
	1.25	72.9	74.5	75.0	72.9	73.2	71.9	1.56
荧光增白剂 OB-1	0.05	94.1	82.4	77.9	98.2	94.4	94.2	8.94
	0.25	83.2	94.5	89.8	86.3	77.4	84.5	6.80
	1.25	93.4	89.6	85.6	87.8	83.6	82.4	4.68

由表 4 可知, 8 种荧光增白剂于 0.05、0.25、1.25 mg/kg 水平添加回收率范围在 70.8%~99.6%之间; 相对标准偏差范围在 1.56%~9.66%之间。表明该方法灵敏度较高、精密度较好。

4 结 论

本研究建立了 LC-MS/MS 同时测定食品包装 PE 材料中 8 种荧光增白剂 WS、PF、OB、EBF、EGM、KCB、KSN、OB-1 的残留量快速检测方法, 该方法准确、快速、简便、灵敏度高, 并且各种荧光增白剂的检测下限均可达到 0.01 mg/kg; 在 0.01~6.25 mg/L 浓度范围内相关系数均大于 0.995, 线性关系良好; 在 0.05、0.25、1.25 mg/kg 3 个浓度水平加标回收, 回收率在 70.8%~99.6%之间; 相对标准偏差在 1.56%~9.66%之间, 方法可用于食品包装 PE 材料中荧光增白剂的测定。

参考文献

- [1] 张云, 陈泽宇, 吕水源, 等. 高效液相色谱法测定食品模拟物中 10 种荧光增白剂迁移量[J]. 海峡科技与产业. 2015, 17(11): 62-65.
Zhang Y, Chen ZY, Lv SY, *et al.* Determination of 10 fluorescent brighteners in food simulants by HPLC [J]. Sci Technol Ind Strait, 2015, 17 (11): 62-65.
- [2] 章杰. 荧光增白剂的技术进展和对环境的冲击[J]. 上海染料. 2015, 43(4): 18-36.
Zhang J. Technical progress and impact on environment of fluorescent whitening agent [J]. Shanghai Dyestuff. 2015, 43 (4): 18-36.
- [3] 张云, 吕水源, 张信仁, 等. 食品包装 PE 材料中荧光增白剂迁移规律的研究[J]. 食品科学. 2018, 39(2): 298-302.
Zhang Y, Lv SY, Zhang XR, *et al.* Study on the migration of fluorescent whitening agents in food packaging PE materials [J]. Food Sci, 2018, 39 (2): 298-302.
- [4] 张云. HPLC-FLD 同时测定塑料食品接触材料中 10 种荧光增白剂[J]. 分析试验室. 2015, 34: 191-195.
Zhang Y. Simultaneous determination of 10 fluorescent whitening agents in plastic food contact materials by HPLC-FLD [J]. Anal Lab, 2015, 34: 191-195.
- [5] GB 9685-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].
GB 9685-2016 national food safety standard-Use of additives for food contact materials and products [S].
- [6] 罗冠中, 刘祥, 汪晓冬, 等. 荧光分光光度法测定生活用纸制品中的荧光增白剂[J]. 中国测试, 2009, 35(4): 68-71.
Luo GZ, Liu X, Wang XD, *et al.* Determination of fluorescent whitening agent in paper products for daily use by fluorescence spectrophotometry [J]. Chin Test, 2009, 35(4): 68-71.
- [7] 赵承礼, 向仕学. 荧光分光光度法测定餐具洗涤剂中荧光增白剂[J]. 中国卫生检验杂志, 1998, 8(5): 263-266.
Zhao CL, Xiang SX. Determination of fluorescent whitening agent in dishwashing detergent by fluorescence spectrophotometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 1998, 8(5): 263-266.
- [8] Mario S, Ramon B, Jesus S, *et al.* Subcritical water and dynamic sonication-assisted solvent extraction of fluorescent whitening agents and azo dyes in paper samples [J]. J Chromatogr. 2005, 1064(2): 135-141.
- [9] 姜莉, 巫书刚, 张庆辉, 等. 纸张中荧光增白剂含量测定的研究[J]. 上海染料, 2011, 39(4): 40-43.
Jiang L, Wu SG, Zhang QH, *et al.* Determination of fluorescent whitening agent in paper [J]. Shanghai Dyestuff, 2011, 39(4): 40-43.
- [10] 郭盛, 黄德义, 余集峰, 等. 纸质食品包装材料中荧光增白剂迁移规律的研究[J]. 中华纸业, 2012, 23(16): 29-32.
Guo S, Huang DY, She JF, *et al.* Study on the migration of fluorescent whitening agents in paper food packaging materials [J]. Zhonghua Paper, 2012, 23(16): 29-32.
- [11] 杨扬. 造纸过程水及纸产品中荧光增白剂的定量分析[J]. 国际造纸, 2013, 32(3): 43-47.
Yang Y. Quantitative analysis of fluorescent whitening agents in water and paper products in papermaking process [J]. Int Paper Mak, 2013, 32 (3): 43-47.
- [12] 洗燕萍, 郭新东, 罗海英, 等. 固相萃取-超高效液相色谱分离测定洗涤用品中 4 种荧光增白剂[J]. 色谱, 2013, 31(2): 162-169.
Xian YP, Guo XD, Luo HY, *et al.* Determination of four fluorescent brighteners in washing products by SPE-HPLC [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(2): 162-169.
- [13] Iliano B, Oudar AM, Gossele J. Separation of optical brighteners for plastics and migration into water and olive oil [J]. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 1995, 91(7): 205-208.
- [14] 谭曜, 王群威, 许迪明, 等. 塑料制品中荧光性增白剂定性定量测定方法的建立[J]. 塑料工业, 2011, 39(6): 52-55.
Tan Y, Wang QW, Xu DM, *et al.* Establishment of qualitative and quantitative determination method for fluorescent whitening agents in plastic products [J]. Plastic Ind, 2011, 39(6): 52-55.
- [15] 邓凯芬, 任佳丽, 彭湘莲, 等. ASE/HPLC 测定纸塑包装中荧光增白剂 VBL[J]. 食品与机械, 2012, 28(3): 96-100.
Deng KF, Ren JL, Peng XL, *et al.* Determination of fluorescent whitening agent VBL in paper and plastic packaging by ASE / HPLC [J]. Food Mach, 2012, 28(3): 96-100.
- [16] 焦艳娜, 丁利, 朱绍华, 等. 高效液相色谱-荧光检测法测定食品接触材料塑料制品中荧光增白剂[J]. 色谱, 2013, 31(1): 83-87.
Jiao YN, Ding L, Zhu SH, *et al.* Determination of fluorescent whitening agent in plastic products of food contact materials by high performance liquid chromatography fluorescence detection [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(1): 83-87.
- [17] 吕水源, 张云, 唐庆强, 等. LC-MS/MS 测定塑料食品接触材料中荧光增白剂[J]. 食品工业, 2014, 35(10): 251-255.
Lv SY, Zhang Y, Tang QQ, *et al.* LC-MS/MS determination of fluorescent brightener in plastic food contact materials [J]. Food Ind, 2014, 35(10): 251-255.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



张 云, 硕士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 48965461@qq.com