

使用配备Atlantis™ Premier BEH™ C₁₈ AX色谱柱的LC-MS/MS系统测定食品中的氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐

Ofure Idialu, Peter Hancock, Simon Hird, Eimear Trivedi, Euan Ross

Waters Corporation

摘要

本应用纪要介绍了一种使用Atlantis Premier BEH C₁₈ AX色谱柱和ACQUITY™ Premier UPLC™/Xevo™ TQ Absolute MS联用系统分析植物源和动物源食品中的氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐的高效方法。

优势

- 该方法运行周期不到5 min，用于分析代表性商品中的关键含氧阴离子时表现出优异的性能，符合欧洲法规要求
- 在低浓度水平(≤ 0.1 µg/kg)具有出色的灵敏度，可灵活应用于需要稀释或减少样品进样体积的情形

简介

氯酸盐和高氯酸盐是食品中经常检出的污染物^{1,2}。氯酸盐是食品生产用水或食品接触表面清洁用水的消毒副产物，高氯酸盐则由肥料引入^{3,4}。氯酸盐和高氯酸盐会抑制碘的摄取，对人类健康（尤其是婴儿和儿童）构成高风险

，溴酸盐则被列为可能的人类致癌物^{1,4,5}。据报道，膳食摄入是人体暴露于高氯酸盐和氯酸盐的主要途径⁶。因此，对食品中的这些痕量化合物进行常规监测以满足欧洲法规要求很有必要。

在欧洲，食品中氯酸盐的最大残留限值(MRL)为0.01 mg/kg (EC法规No.396/2005)¹。普通食品中氯酸盐的MRL是基于检出数据确定的(欧盟委员会法规(EU) 2020/749)¹。水果和蔬菜中高氯酸盐的MRL值为0.05 mg/kg (葫芦科蔬果和羽衣甘蓝、叶菜类和草药除外)、婴儿配方奶粉中高氯酸盐的MRL值为0.01 mg/kg，婴儿食品中高氯酸盐的MRL值为0.02 mg/kg (欧盟委员会法规(EU) 2020/685)¹。之前已经有研究人员使用阴离子型极性农药(APP)色谱柱成功测定了婴儿奶粉中的氯酸盐和高氯酸盐⁷。但是，该研究建立的方法需要使用高浓度甲酸铵缓冲液，这可能导致信号抑制。

Atlantis Premier BEH C₁₈ AX色谱柱兼具疏水性和阴离子交换特性，其色谱特性有利于分离和保留这些强极性的离子型化合物，无需使用高浓度甲酸铵缓冲液。

在本应用纪要中，我们对一种使用Atlantis Premier BEH C₁₈ AX色谱柱和ACQUITY Premier UPLC/Xevo TQ Absolute MS联用系统分析食品基质中(分别以黄瓜和婴儿配方奶粉代表植物源食品和动植源食品)氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐的方法进行了性能评估，并展示了评估数据。

实验

黄瓜和婴儿配方奶粉样品购自当地超市。分别采用QuPPe PO和改良版QuPPe AO方法萃取供试品⁸。方法详情汇总于图1和图2。MRM参数见表1。

按SANTE指南要求评估方法性能⁹。制备氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐的基质匹配标准品，浓度范围5~200 µg/kg。采用同位素标记的标准品(氯酸盐-¹⁸O₃、高氯酸盐-¹⁸O₄和溴酸盐-¹⁸O₃)作为内标。内标在临分析之前加入。

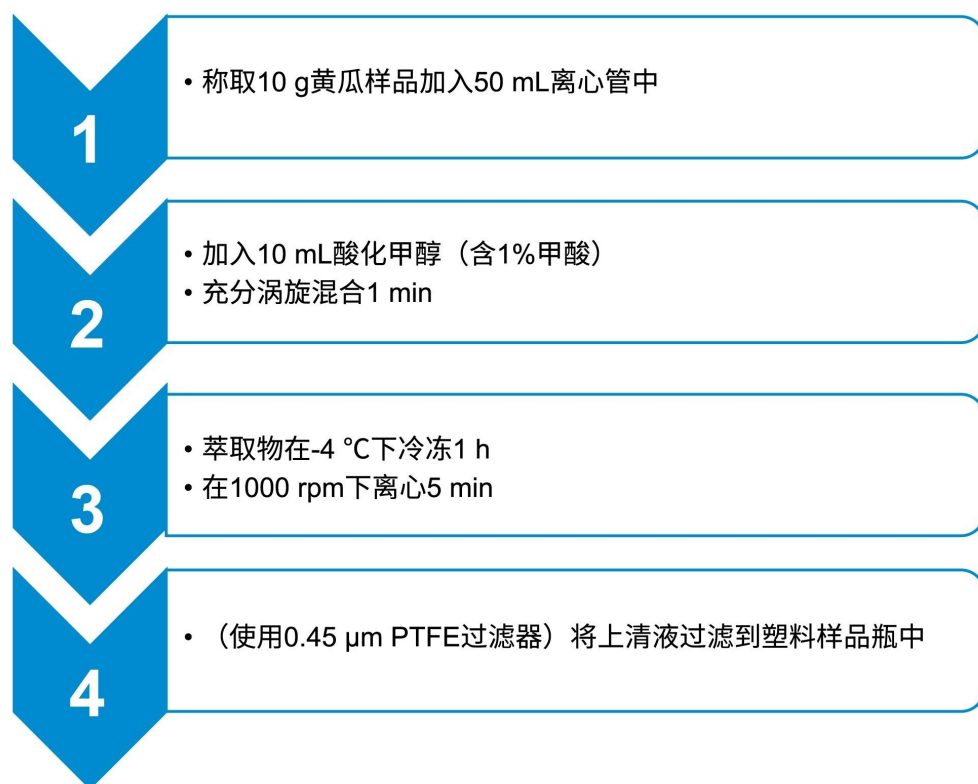


图1.植物源食品的样品萃取方案

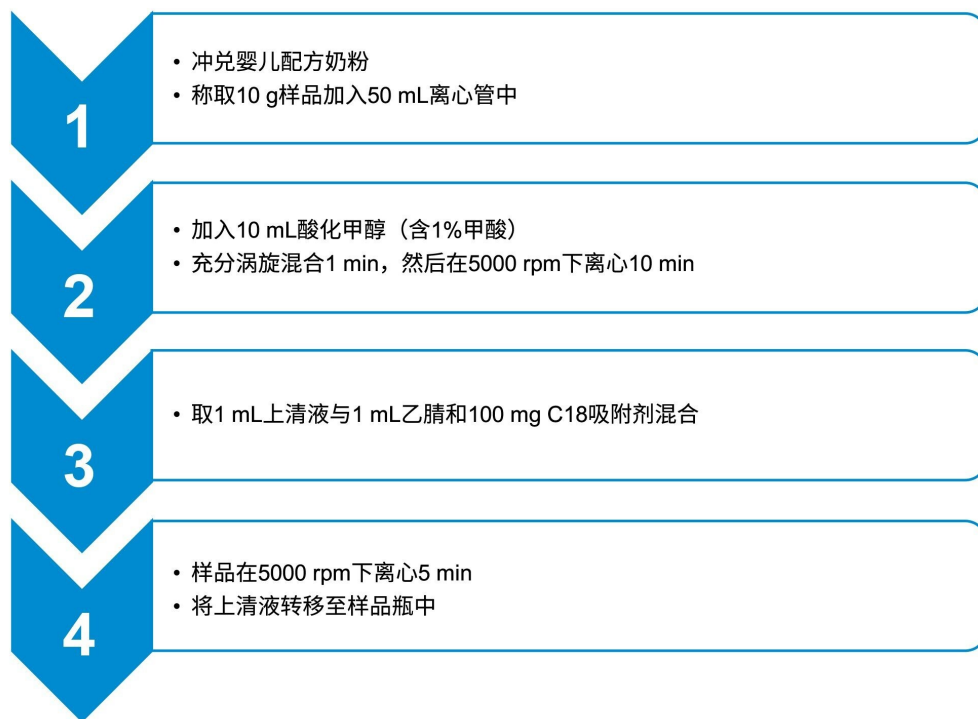


图2.动物源食品的样品萃取方案

液相色谱条件

液相色谱系统:	配备FTN样品管理器的 ACQUITY Premier UPLC系统
色谱柱:	Atlantis Premier BEH C ₁₈ AX色谱柱, 2.1 x 100 mm, 5 µm (P/N: 186009408)
样品瓶:	Waters™ TruView™ LCMS认证透明玻璃样

品瓶，12 × 32
mm (P/N: 186005669CV)

流动相A: 10 mM 甲酸铵+
0.1%甲酸的水溶液

流动相B: 0.1%甲酸的乙腈溶液

流速: 0.5 mL/min

柱温: 50 °C

样品温度: 10 °C

进样体积: 2.5 µL

梯度表

时间 (min)	%A	%B	曲线
0	20	80	初始
1	60	40	6
4	10	90	2
5	20	80	6

质谱条件

质谱系统: Xevo TQ Absolute MS

电离模式: ESI-

采集模式:	MRM
毛细管电压:	0.5 kV
脱溶剂气温度:	600 °C
脱溶剂气流速:	1000 L/h
锥孔气流速:	150 L/h
离子源温度:	150 °C
软件:	waters_connect™定量软件平台

化合物	保留时间 (min)	MRM 通道	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
氯酸盐	1.45	83>67	55	15
氯酸盐		83>51	55	17
氯酸盐- ¹⁸ O ₃		89>71	33	15
高氯酸盐	1.97	99>83	65	18
高氯酸盐		99>67	65	42
高氯酸盐- ¹⁸ O ₄		107>89	55	20
溴酸盐	1.25	127>111	50	18
溴酸盐		127>95	50	22
溴酸盐- ¹⁸ O ₃		133>97	55	24

表1.氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐的MRM参数，理想驻留时间采用自动驻留功能自动设置（定量通道以粗体显示）。

结果与讨论

通过评估使用婴儿配方奶粉制备的0.1~20 µg/kg基质匹配标准品的响应来评估方法的灵敏度。基质匹配标准品的

分析结果表明，该方法具有出色的灵敏度($\leq 0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$)和选择性。婴儿配方奶粉的氯酸盐和高氯酸盐MRL设置为 $0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ 。该方法能够定量浓度 $\leq 0.0001 \text{ mg}/\text{kg}$ ($1/100 \text{ MRL}$)的3种分析物。因此，该方法可灵活应用于需要稀释或减少样品进样体积的情形。这3种分析物在最低报告浓度下的代表性色谱图如图3所示。

使用黄瓜和婴儿配方奶粉在 $5\sim 200 \mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内的基质匹配括号式标准曲线来评估线性，如图4和图5所示。决定系数和残差均符合SANTE可接受标准，证明重复性良好。这两种基质的峰形和保留时间在整个运行过程中都保持稳定。这得益于色谱柱上的阴离子交换位点允许分析使用较低浓度的缓冲液。离子丰度比和保留时间都在要求的容差范围内，数据汇总于表2。

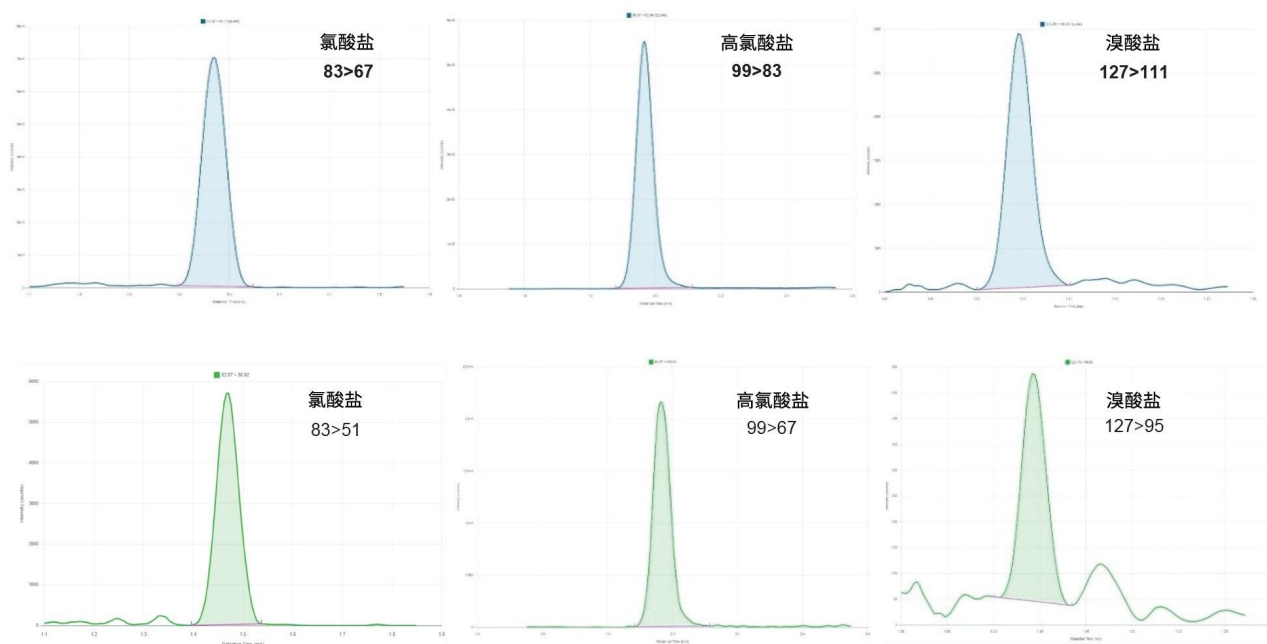


图3.分析 $0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 基质匹配标准品（婴儿配方奶粉）得到的氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐色谱图

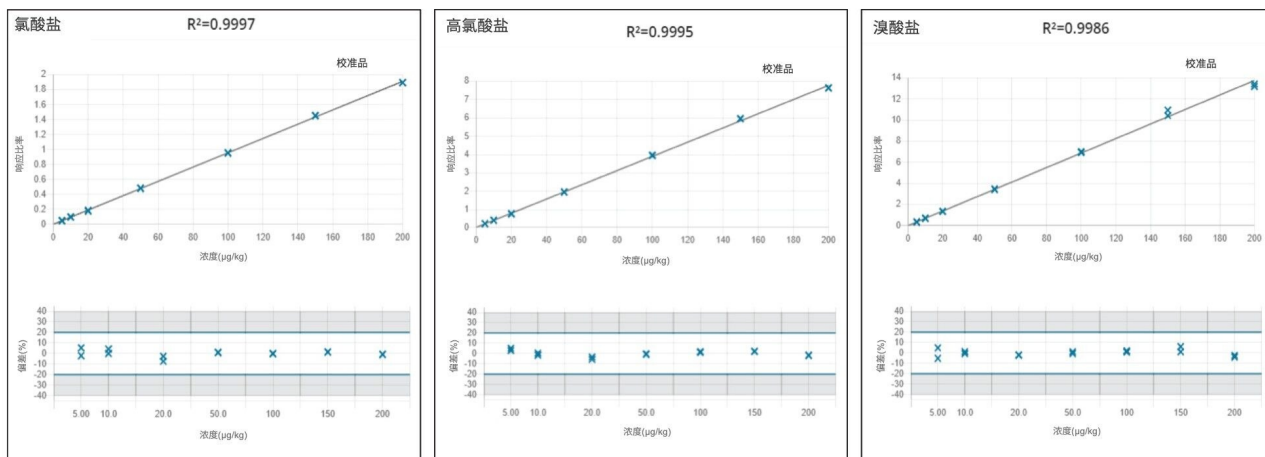


图4.黄瓜中氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐(5~200 $\mu\text{g/kg}$)的标准曲线和残差图

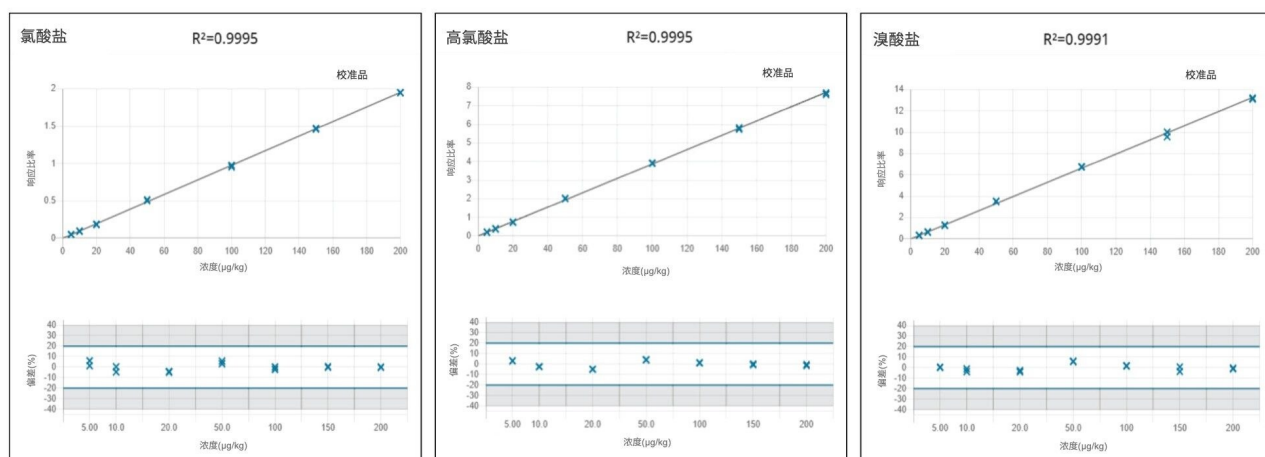


图5.婴儿配方奶粉(5~200 $\mu\text{g/kg}$)中氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐的标准曲线和残差图

参数	SANTE标准	氯酸盐	高氯酸盐	溴酸盐
黄瓜				
保留时间(min)	±0.1 min	<0.1	<0.1	<0.1
离子丰度比(%)	±30 %	<14	<25	<6
残差(%)	±20 %	<7	<6	<6
婴儿配方奶粉				
保留时间(min)	±0.1 min	<0.1	<0.1	<0.1
离子丰度比(%)	±30 %	<13	<25	<5
残差(%)	±20 %	<6	<5	<6

表2.黄瓜和婴儿配方奶粉中氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐分析方法的参数汇总

结论

Xevo TQ Absolute MS系统表现出优异的灵敏度($\leq 0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$)。因此,该方法可灵活应用于需要稀释或减少样品进样体积的情形。得益于Atlantis Premier BEH C₁₈ AX色谱柱上的阴离子交换位点,该色谱柱对3种分析物的选择性和保留性都很出色。使用该色谱柱时可以降低缓冲液浓度,让方法更加可靠。

使用EURL快速极性农药提取方法(QuPPE) PO和改良版QuPPE AO方法分别制备黄瓜和婴儿配方奶粉基质匹配标准品,用这些样品成功评估了方法性能。3种化合物的响应值在5~200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内呈线性,决定系数、保留时间、离子丰度比和残差均符合SANTE可接受标准。

参考资料

- Huertas-Perez JF, Mottier P, Basle Q, Tan SY, Kopec-Durska M, Zawada P, Burton A, Griffin A, Sanchez-Calderon MG. Chlorate and Perchlorate – LC-MS/MS Analytical Method Validation in a Broad Range of Food Commodities. *Microchemical Journal* 177.2022.

2. Chen Y, Zhu Z, Qiu H, Lu S. Occurrence of Perchlorate, Chlorate, and Bromate in Drinking Water in Shenzhen and Related Human Exposure Risks. *Environmental Advances*. 2022. 2666–7657.
3. Constantinou.P, Louca-Christodoulou D, Agapiou A. LC-ESI-MS/MS Determination of Oxyhalides (Chlorate, Perchlorate, and Bromate) in Food and Water Samples, and Chlorate on Household Water Treatment Devices along with Perchlorate in Plants. *Chemosphere* 2019.235: 757–766.
4. Panseri S, Noble M, Arioli F, Biolatti C, Pavlovic R. Occurrence of Perchlorate, Chlorate, and Polar Herbicides in Different Baby Food Commodities. *Food Chemistry* 330. 2020.
5. Zhang W, Lu Q, Li Y, Hua Y, Zheng R. Occurrence and Exposure Assessment of Chlorate and Perchlorate in Food and Drinking Water from Fujian China.*Food Control* 153.2023.
6. Li M, Xiao M, Xiao Q, Chen Y, Guo Y, Son J, Li R, Li C, Zhu Z, Qiu H, Liu X, Lu S. Perchlorate and Chlorate in Breast Milk, Infant Formulas, Baby Supplementary Food and The Implications for Infant Exposure. *Environmental International* 158.2022.
7. De-Alwis J, Ross E, Adams S. 使用沃特世阴离子型极性农药分析色谱柱和UPLC-MS/MS测定婴儿奶粉中的氯酸盐和高氯酸盐.沃特世应用纪要.720006686ZH.2020.
8. QuPPE Methods for Food of Plant and Animal Origin.https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=887&LabID=200&Lang=EN <https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=887&LabID=200&Lang=EN>
9. Document No.SANTE/11312/2021.Guidance Document on Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed.2021.

特色产品

ACQUITY Premier系统 <<https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=135077739>>

Xevo TQ Absolute三重四极杆质谱仪 <<https://www.waters.com/nextgen/global/products/mass-spectrometry-systems/xevo-tq-absolute.html>>

waters_connect <<https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=135040165>>

720008070ZH, 2023年10月



© 2024 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [招聘](#) [危险化学品生产经营许可证](#) [Cookie](#) [Cookie设置](#)

[沪ICP备06003546号-2](#) [京公网安备 31011502007476号](#)