

实时直接分析质谱 DART-MS 用于食品中药物残留和食品包装中添加剂的快速分析和鉴定

刘春胜^{1*}, 陈大舟²

¹ 华质泰科生物技术(北京)有限公司, 北京市朝阳区, 100102

² 中国计量科学研究院化学所, 北京市朝阳区, 100013

*通讯作者: 电话: +86-10-6439-9978; 传真: +86-10-6439-9499; 电子邮件: charles.c.liu@aspecttechnologies.com

摘要

本文介绍了最近 5 年兴起的环境离子化技术 - 实时直接分析质谱 (DART-MS) 实现食品中药物残留和食品包装材料中添加物的快速筛选和确证分析方法及应用。实时直接分析 (DART) 是一种非表面接触型解析/离子化新技术。其原理是在环境空气条件下, 中性或惰性气体 (如氮气或氦气) 经放电产生的激发态原子用于瞬间解吸附并离子化样品表面的标志性化合物, 以质谱或串联质谱检测化合物离子, 实现样品的实时直接快速分析。DART 无需对样本进行繁杂的化学处理, 或需稍做简单的样品前处理, 实现液体、固体或气体的无损、快速、直接、在线、原位分析。本文重点介绍了该技术在食品安全及检测中的应用, 如数分钟内对 500 多种农残的快速分析, 婴儿奶粉、宠物食品及生奶中三聚氰胺的分析, 食品包装中 13 种常见添加剂的分析, 以及真假食用油的鉴别等等。并对其在公共安全、材料、环境、室内污染、药物打假、制药及活体表面分析领域的发展潜力做出展望。

关键词: 实时直接分析; DART; 环境离子化; 质谱; 液质联用; LC/MS; 串联质谱; 食品; 药物残留; 食品包装; 添加剂

1. 引言

液-质联用 (LC/MS) 技术结合了质谱仪的高灵敏度和高选择性检测能力与液相色谱的高分离能力, 在食品安全检测与质量控制领域发挥着极其重要的作用。世界各国尤其是欧盟、美国和日本在食品安全立法和食品出入境检验检疫中, 倾向于以 LC/MS 技术作为主要分析手段¹。多组分、高样品通量检查方法, 比如食品中多种农残和药残的同时检测方法的开发和标准制定, 更是近几年业界关注的焦点²⁻⁷。然而, 现代液质联用技术的发展, 依然不能满足对样品高通量尤其是原位分析的要求。样品的制备和色谱分离繁琐、耗时, 样品提取存在可能的歧视效应。同时, 大量毒性化学溶剂的使用易造成二次污染, 且样品可能会发生降解, 并在离子化过程中存在严重的离子抑制和基质效应⁸⁻¹⁰。

近几年兴起的环境离子化质谱技术, 如解吸电喷雾离子化 (DESI)¹¹⁻¹⁵, 实时直接分析 (DART)¹⁶⁻²⁰, 介质阻挡放电离子化 (DBDI)²¹⁻²³, 大气压固体分析探针 (ASAP)²⁴⁻²⁶, 激光解析电喷雾离子化 (ELDI)²⁷⁻²⁹ 等, 由于其独特的样品脱附/离子化进样机制, 无需或极少需要样品前处理, 在生物医药、食品安全、反恐、环境应急事件、取证分析等领域, 得到了广泛的关注和应用³⁰⁻³⁵。

目前已经商品化的环境离子化技术只有 DESI 和 DART 两种。DESI 于 2004 年由 Cooks 研究组首先提出¹¹。作为大气压下直接电离技术, DESI 对表面上的非极性的小分子化合物和极性大分子化合物 (如肽和蛋白质) 都得到较好的结果。DESI 快速和无样品处理的优点已被应用于直接分析食品中的苏丹红¹⁵, 和金属、塑料、纸张、聚合物表面爆炸物的分析^{30,31}, 和复杂基质如润滑剂、清洁剂等分析¹², 药品及体液^{11,12,31-33}, 植物和动物组织分析^{34,35}, 及高通量分析³⁶。尽管 DESI 在定性方面具有优势, 其在定量方面仍存在明显不足, 有待于进一步提高。DESI 实验要调节的参数的较多, 操作繁琐, 离子化需要的气体流量较大, 样品难以固

定，结果重现性不好。同时，DESI需要的辅助喷雾液会对样品产生污染；溶液和基质离子化产生的干扰多，存在信号抑制效应³⁷。

相比之下，DART技术的商品化较早，也较为成熟，行业使用范围更广泛。DART由Cody等人于2005年首次提出¹⁶，同年，JOEL (Peabody, USA) 和 IonSense (Boston, USA) 公司迅速将其商品化，并推向国际市场。与DESI相比较，DART技术无需液体流动相，可调节实验参数较少，操作更为方便。

自发明以来，DART质谱尤其是DART-MS/MS联用技术开启了实验室快速筛选和在线检测的新时代¹⁷⁻²⁰。如今，DART在食品如水果、蔬菜、奶粉、饮料、肉类、水产、农作物等表面的农药、兽药残留和品质检查^{38-40, 68, 75}；在原料药、API、药片、喷雾剂、针剂、中药等药品制剂内和包装表面的化学成份、分解产物及假性药物^{17, 18, 41-43, 66}；在包装材料、玩具、塑料制品、纸和纤维制品等表面和内里的毒性成份⁴⁴⁻⁴⁸；在爆炸现场、机场或在玻璃、塑料、沥青、混凝土、人皮肤、衣物、名片和信用卡表面的化学品、爆炸物、毒品^{49-52, 57, 59, 65}；在体液如血液、唾液、尿液等中的代谢物、低聚糖等化合物^{53, 54}和代谢组学及活体组织中的药物成像研究^{60-62, 69-70}；在生产线上、车间、环境、室内、器皿等现场的气态、液态及固态化合物及污染物现场反应监测^{18, 38, 55, 56, 73, 74}，在文件、字画、古物、伪钞等表面的印章和定色等^{58, 63-65}，均可进行实时的无接触、无损耗分析检测。以下仅就DART在食品安全、检测与品质检验和质量控制中比较热点的几个应用做一介绍。

2. DART 原理

DART通常被归类为复合型解吸附/离子化电离模式。电离机理视实验条件不同而有差异。如Figure 1所示，样品置放于DART源出口和一台液质联用仪的离子采样锥口，便可进行分析。当氮气或氦气流量为3-5 L/分，电晕放电针电压在4-5 kV时，将电离氦气或氮气，产生包括离子、电子、和激发态亚稳氦原子或激发态亚稳氦分子在内的等离子体。气流继续进入腔体第二部分后，穿孔电极将滤掉气流

中的离子成份。继续进入腔体第三部分后气流或被选择性加热，或保持室温，由第三组穿孔或栅网电极将激发态原子或分子送至样品区域。栅网电极同时除掉反电荷离子，阻止正、负离子间的重合。陶瓷绝缘帽用于隔离保护电离区和样品置放区。在此过程中，产生的电子也可能来自于表面潘宁电离，或气流中 Rydberg 原子或分子的氧化反应¹⁶。

气流可以经 DART 出口直接靶向质谱仪的离子采样锥口；也可以先偏轴靶向液体、固体、或气体样品，气流再携带气相中瞬间发生的离子交换产物（包括化合物离子）反射回离子采样锥口区域。在通常情况下，DART 的置放角度、位置或距离等参数对结果影响不大。

放电针电位一般会设置为+1 到+5kV，第一组穿孔环状电极为接地电位。正离子模式下，第二组穿孔电极和最后栅网出口电极通常设为+100V 的偏转电压；在负离子模式下，设为-250V 的偏转电压。气流温度可以调节，自室温至 550°C 不等。DART 可以固定角度和固定位置操作，也可以调整角度和距离。通常 DART 出口和质谱离子采样口的距离是 5-25mm。不过，实验发现，即使把 DART 放置一米开外，较强的离子信号依然检测得到。

极性化合物和非极性化合物均能在 DART 条件下产生灵敏的离子信号。DART 没有 Na⁺和 K⁺的加合离子或多电荷离子产生，离子信号单纯，质谱图干净，便于解析。同时，与 DESI 或 ESI 相比，DART 不需要溶剂，没有离子抑制的发生。对于液体或固体样品，即使有溶剂（如四氢呋喃，二甲基亚砷，SDS 等）和盐类（如饱和 NaCl，磷酸盐，硼酸盐等）存在，也不会对 DART 离子化产生明显的抑制效应⁷⁶⁻⁷⁸。这些溶剂和缓冲液通常严重抑制或淬灭 DESI 和 ESI 离子化过程。另外，由于 DART 离子化发生在气相中，在负离子操作模式下，困扰 ESI 和 DESI 的溶液 pH 问题，将不复存在。DART 负离子方式尤为出色⁷⁷。

3. DART 在食品安全、质量控制与检测中的应用

3.1. 食品包装添加剂的快速鉴定⁴⁴

聚合材料在食品的生产、运输和零售过程中起着重要的安全卫生保障作用。美国大约有 80% 的食品每天接触聚合材料⁴⁴。这些聚合包装材料中通常掺加各类添加剂用来改变材料特性，比如增软、增透、增长寿命、增色、防油脂、增加热稳定性、易于喷绘，或能适用于微波炉加热、防止氧化、遮挡光照等。这些添加物在食品储存和运输过程中，极易渗入食品内，改变食品的颜色、味道、和安全品质。传统的检测方法需要繁琐的溶剂提取，效率低，样品歧视大，有些化合物在提取过程中发生严重的热分解或光降解⁷⁹。对于多层包装和印制复杂的材料，溶剂提取法并不能反映部位特征。为此，美国 FDA 食品安全与营养中心 Ackerman 研究组利用 DART 串联 Waters Quattro Premier 三联四极杆质谱，分析鉴定了 20 种包装材料中的塑料添加剂、抗氧化剂等 13 种常见添加剂 (Table 1)，考察了 DART 操作参数对分析灵敏度和检出定量范围的影响。

结果显示，DART 的放置位置和角度，对 DEHP 的检测灵敏度影响较大。优化检测区域为 5mm。DART-样品间距每增大 1mm，和样品进入 DART 气流每深入 0.1mm，DEHP 的信号将增大 1 个数量级。氦气流速对灵敏度影响较小，流速自 1 L/min 增大至 6 L/min，灵敏度 S/N 仅增加 1.5 倍。气流温度对离子信号几无影响。

对 20 种主要的食品包材中添加物鉴定结果显示，其中含有的添加剂产生的离子信号与相对应标准品相似，分别含有 3 个特征离子和相似的 MS/MS 子离子谱图 (见 Figure 2, Table 2)。作者指出，尽管 DART 定量分析方法尚待进一步完善，其定性能力在包装材料样品的分析速度、自动化和操作简便性方面，已远远优于常用的裂解色谱-质谱方法。相比于新近出现的 LDLPI-MS 等方法，DART 也更趋广谱，省却了激光的使用及激光可能带来的潜在威胁。

3.2. 牛奶及酸奶中 ITX 的快速测定⁴⁶

异丙基硫杂酮 (ITX) 在光固化涂料、印刷油墨和其它高分子材料中广泛应用。牛奶及酸奶包装盒上的有效日期常由含有 ITX 的油墨印刷, 用量过大进而污染牛奶。甚至在婴儿奶粉中也已检测到 ITX, 意大利、法国、西班牙、葡萄牙并因此于 2005 年 11 月下令召回 3 万吨被 ITX 污染过的牛奶。常规检测方法, 如 GC/MS 和 LC/MS 等, 分析速度慢, 满足不了大量样品对分析方法通量的要求。

Morlock 等开发了一种 DART-MS 方法, 用于快速高通量筛选检测婴儿奶粉、牛奶及牛奶制品、豆奶、果汁、水果蜜、可可粉、甚至橄榄油等采用同一类包装的食品饮料中的 ITX⁴⁶。作者开发了两种新颖的高效薄层法 (HPTLC), 结合液-液萃取和 DART-MS/MS 内标定量分析方法, 用于测定牛奶、酸奶和脂肪样品中的 ITX。如 Figure 4 所示, HPTLC-DART/TOF-MS 用来快速确证 Figure 3 中 ITX 和内标 ITD 的薄层斑点。这一方法简便经济, 实现了高通量筛选和确证分析。

3.3. 氙气-DART 选择性离子化奶粉中的三聚氰胺⁷²

存在于奶粉中的 5-羟甲基糠醛 (5-HMF), 其质子化离子的质荷比 m/z 是 127.0395, 与三聚氰胺离子 (m/z 127.0732) 非常接近。奶粉或牛奶日常检测中 5-HMF 常常造成三聚氰胺检测的干扰问题, 且通常的解决方案是购买使用昂贵的高分辨质谱, 或增加繁琐的色谱分离能力。Cody 等巧妙设计了新颖的化学-DART 质谱测定法, 根据气体电离能的差异 (Table 3), 以氙气取代氦气或氮气做载气, 并在样品区域加入少量的乙酰丙酮和吡啶试剂。激发态氙原子首先选择性地离子化环境中的乙酰丙酮 (而不是通常的水), 继而是吡啶, 最终经气相离子交换反应, 产生三聚氰胺的质子化离子 (Figure 5)。在此条件下, 5-HMF 不发生电离, 从而在 DART-MS 质谱图上与三聚氰胺区分开来 (Figure 6)。

3.4. 高通量筛选几百种药物残留

食品及农产品中兽药、农药及毒素类有毒有害物质残留分析对灵敏度、重现性与选择性的要求非常高，常常需要在复杂的基质中检测 ppb 级甚至更低浓度水平的痕量残留物质。为达到上述目标，常需要良好的样品前处理手段来净化复杂的食品及农产品本底，浓缩目标组分，同时需要选择高性能、高灵敏度和高通量的 HPLC 或 LC/MS 系统进行检测分析。鉴于传统 LC/MS 在通量分析中存在瓶颈，样品前处理又繁琐，并存在可能的歧视，Fernández 等开发了穿透性-DART 快速、重现、通量分析杀虫剂处理过的纱布的方法。该方法采用固定的样品支架，DART 气流穿过纱布并直接脱附/离子化纱布上的杀虫剂，自动化程度高，重现性好⁸¹。

美国 FDA 司法鉴定中心今年初报道了透过性 DART 串联 Thermo Exactive 高分辨质谱快速筛选几百种农药的方法。将含有 529 种农药标准品的溶液（每种农药 12ng）滴在商品化的海棉片上（Figure 7），气流温度每隔 1.8 分钟内由 150°C 升为 400°C（Figure 8）。Exactive 质谱仪在高分辨（50,000 分辨率）状态下运行。350 多种农药在正离子操作模式下产生灵敏、重现的结果。Figure 9 展示了在 3 个 da 质量数范围内 8 种农药产生的特征离子信号。

4. 结论

DART 能在几秒钟内分析存在于气体、液体、固体或材料表面的化合物，从而对样品无损耗定性和定量。通过调节 DART 的气流温度，可对表面分子进行差异化解析并离子化，实现质谱成像。相比于现行通用的液-质联用技术，DART-MS 分析将不再需要繁杂的样品制备和耗时的色谱分离，以及对化学溶剂的消耗与依赖，从而急剧缩短样品分析周期。各种类型的质谱仪如 TOF，离子阱，四极杆或串接质谱均已成功和 DART 联用，在药物发现与开发、食品及药品安全控制与检测、司法鉴定、临床检验、材料分析、天然产物品质鉴定、及相关化学和生物化学分析等领域有着广阔的应用前景。在食品安全、质量控制与品质鉴定等方面，DART 已经展示了快速、在线、高通量、便于操作、同时定性和定量的特征。

参考文献

1. Malik A.K. *et al. J Chromatogr A.* **2010**, 1217(25), 4018-40
2. Kmellar, B. *et al. Food Addit Contam Part A.* **2010**, 6, 1-16
3. Picó, Y. *et al. Mass Spectrom Rev.* **2006**; 25(6), 917-960
4. Le Bizec, B. *et al. J Chromatogr A.* **2009**, 1216 (46), 8016-34
5. Sforza, S. *et al. Mass Spectrom Rev.* **2006**; 25(1), 54-76
6. Bogialli, S. *et al. Anal Bioanal Chem.* **2009**, 395(4), 947-66
7. Huang, M. *et al. Annu Rev Anal Chem (Palo Alto Calif).* **2010**, 3, 43-65
8. García-Reyes, J. *et al. Anal Chem.* **2009**, 81(2), 820-9
9. de Rijke, E. *et al. J Agric Food Chem.* **2007**, 55(16):6417-6423
10. Bogialli, S. *et al. Anal Chem.* **2003** 75(8), 1798-1804.
11. Takáts, Z. *et al. Science* **2004**, 306(5695), 471-473
12. Takáts, Z. *et al. Anal Chem.* **2005**, 77(21), 6755-6764
13. Chen, H. *et al. Anal Chem.* **2005**, 77(21), 6915-6927
14. Takáts, Z. *et al. J. Mass Spectrom.* **2005**, 40(10), 1261-1275
15. 陈焕文, *et al. 分析化学* **2006**, 34(4), 464-468
16. Cody, R. *et al. Anal Chem.* **2005**, 77(8), 2297-2302
17. Fernández, F. *et al. ChemMedChem.* **2006**, 1(7), 702-705
18. Petucci, C. *et al. Anal Chem.* **2007**, 79(13), 5064-5070
19. Grange, A. *et al. Am Lab.* **2008**, 40(16), 11-13

20. Harris, G. *et al. Analyst* **2008**, 133, 1297-1301
21. Na, N. *et al. J Am Soc Mass Spec* **2007**, 18(10), 1859-1862
22. Na, N. *et al. J Mass Spectrom.* **2007**, 42(8), 1079-85
23. Hayen, H. *et al. Anal. Chem.* **2009**, 81(24), 10239-10245
24. McEwen, C. *et al. Anal. Chem.*, **2005**, 77, 7826-7831
25. McEwen, C. *et al. J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2007**, 17, 1274-1278
26. Petuccil, C. *et al. J. Mass Spectrom.*, **2008**, 43(11), 1565–1568
27. Shiea, J. *et al. Rapid Commun Mass Spectrom.* **2005**, 19(24), 3701-4
28. Huang, M. *et al. J Proteome Res.* **2006** 5(5), 1107-16
29. Peng, I, *et al. Anal Chem.* **2008**, 80(18), 6995-7003
30. Takats, Z. *et al. Chem. Commun.* **2005**, 15, 1950-1952
31. Williams, J. *et al. Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2005**, 19(24), 3643-3650
32. Leuthold, L. *et al. Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, 20(2), 103-110
33. Kauppila, T. *et al. Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, 20(3), 387-392
34. Wiseman, J. *et al. Angew. Chem. Int . Edit .* **2005**, 44(43), 7094-7097
35. Talaty, N. *et al. Analyst .* **2005**, 130(12), 1624-1633
36. Ma, X. *et al. Anal Chem .* **2008**, 80(15), 6131-6
37. Ifa D. *et al. Analyst .* **2010**, 135(4), 669-681
38. Vaclavik, L. *et al. Chemicke Listy.* **2008**, 102(15), s324–s327
39. Bennett, M. *et al. J. Forensic Sci.* **2009**, 54(2), 370-375

40. Vail, T. *et al. J. Anal Tox.* **2007**, 31(6), 304-312
41. Williams, J. *et al. Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, 20(9), 1447-1456
42. Newton, P. *et al. Am J Trop Med Hyg.* **2008**, 79(5), 662-669
43. Yu, S. *et al. Anal Chem.* **2009**, 81(1), 193-202
44. Ackerman, L. *et al. Food Addit Cont.* **2009**, 1-8, iFirst
45. Rothenbacher, T. *et al. Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2009**, 23(17), 2829-2835
46. Morlock, G. *et al. Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385(3), 586-595
47. Haunschmidt, M. *et al. Analyst* **2010**, 135, 80-85
48. Rothenbacher, T. *et al. Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2010**, 24(1), 21-29
49. Laramée, J. *et al. Forensic Analysis on the Cutting Edge: New Methods for Trace Evidence Analysis*, R.D. Blackledge, Editor. **2007**, Wiley-Interscience Hoboken, NJ.
50. Coates, T. *et al. J Forensic Identification.*, **2008**, 58(6), 624-631
51. Grange, A. *et al. Environ Forensics.* **2008**, 9(2-3), 137-143
52. Steiner, R. *et al. J. Forensic Sci.* **2009**, 54(3), 617-622
53. Zhao, Y. *et al. Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2008**, 22(20), 3217-3224
54. Jagerdeo, E. *et al. J. Am. Soc. Mass Spec.*, **2009**, 20(5), 891-899
55. Grange, A. *et al. Environ Forensics.* **2008**, 9(2-3), 127-136
56. Hajslova, A. *et al. Organohalogen Compounds*, **2008**, 70, 922-925
57. Laramée, J. *et al. Am Lab.* **2008**, 40(16), 16-20
58. Jones, R. *et al. J Forensic Sci.* **2006**, 51(4), 915-918
59. Smith, R. *et al. Org. Lett.*, **2008**, 10(16), 3493-3496

60. Yew, J. *et al.* *PNAS* **2008**, 105(20), 7135-7140
61. Zhou, M. *et al.* *Cancer Epid. Biomarker Prev.*, **2010**, Published Online First August 10,; doi: 10.1158/1055-9965
62. Galhena, A. *et al.* *Anal Chem.* **2010**, 82(6), 2178-81
63. Borges, D. *et al.* *Anal. Chem.*, **2009**, 81, 9834–9839
64. Curtis, M. *et al.* *J. Am. Soc. Mass Spec.*, **2009**, 20(11), 2082-2086
65. Nilles, J. *et al.* *Anal. Chem.*, **2009**, 81, 6744–6749
66. Nyadong, L. *et al.* *Anal. Chem.* **2009**, 81(12), 4803-4812
67. Steiner, R. *et al.* *J. Forensic Sci.*, **2009**, 54(3), 617-622
68. Vaclavik, R. *et al.* *Analytica Chimica Acta*, **2009**, 645, 56–63
69. Zhou, M. *et al.* *J. Am. Soc. Mass Spec.*, **2009**, 21(1), 68-75
70. Bevilacqua, V. *et al.* *Anal. Chem.*, **2010**, 82(3), 798–800
71. Block, V. *et al.* *Pure Appl. Chem.*, **2010**, ASAP Article, Published online: 14 Feb 2010
72. Dane, A. *et al.* *Analyst*, **2010**, Advance Article, Published Online: 05 Feb 2010
73. Domin, M. *et al.* *Analyst*, **2010**, Advance Article, Published Online: 12 Jan 2010
74. Haunschmidt, M. *et al.* *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, Published Online: 03 Feb 2010
75. Kubec, R. *et al.* *J. Agric. Food Chem.*, **2010**, 58(2), 1121–1128. 68.
76. Song, L. *et al.* *Anal. Chem.*, **2009**, 81(24), 10080-10088
77. Song, L. *et al.* *J. Am. Soc. Mass Spec.* **2008**, 20(1), 42-50
78. Nyadong, L. *et al.* *Anal. Chem.*, **2009**, 81(18), 7788–7794

79. Feigenbaum, A. et al. *Food Addit Contam A*. **2002**, 19(2):184–201

80. Venter, A. et al. *Trend Analyt Chem*. **2008**, 27(4):284–290

81. Pérez, J. *et al. Analyst* **2010**, 135(4), 712-9

Table 1. Additive specific analysis conditions

Table 2. DART-MS confirmation of additives in packaging.

Table 3. Candidate reagent ions

Figure 1. DART schematic.

Figure 2. DART-MS spectra of Irganox 1010 in food-packaging material (a), Irganox 1010 standard solution (b), and their MS/MS product ion spectra (c, d).

Figure 3. Repeatabilities of the planar chromatographic determination via fluorescence measurements at UV 254/>400 nm. (a) silica gel 60 HPTLC plate, (b) RP18 HPTLC plate.

Figure 4. HPTLC-DART/TOF spectra of, (a) a 3.2-ng ITX zone at m/z 255.08758, and (b) a 48-ng ITX zone at m/z 255.08620.

Figure 5. Reaction sequence.

Figure 6. Separation of 5HMF and Melamine by DART using Argon as carrier gas.

Figure 7. Transmission DART

Figure 8. Differential thermal desorption of a pesticide mixture by transmission DART.

Figure 9. Simultaneous detection of 8 pesticides in 3 da range by transmission DART.

Table 1

Additive	Use of additive	DART temperature (°C)	Precursor ion		Product ions		Collision voltage (V)
			<i>m/z</i>	i.d.	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	
Chimassorb81	UV stabilizer	200	327.2	M + H ⁺	137	215	20
DEHA	Plasticizer	200	371.3	M + H ⁺	129	147	12
DEHP	Plasticizer	200	391.3	M + H ⁺	149	113	10
Uvitex OB	Colorant	200	431.2	M + H ⁺	415	399	50
Tinuvin 234	UV stabilizer	250	448.2	M + H ⁺	370	119	30
diPFAoAA	Grease proofer	300	489.0	M	419	219	30
Irganox 1076	Antioxidant	300	531.5	M + H ⁺	147	515	29
Blue 15b	Colorant	450	576.1	M + H ⁺	574	191	70
Yellow 110	Colorant	450	642.8	M + H ⁺	240	268	60
Irgafos 168	Antioxidant	350	647.5	M + H ⁺	147	347	40
diPAPS	Grease proofer	300	889.0	M	443	543	30
ESBO	Plasticizer	350	992.8	M + H ₃ O ⁺	295	277	45
Irganox 1010	Antioxidant	450	1196	M + H ₃ O ⁺	731	785	35

Table 2

Additive	Packaging		MS confirmation		MS/MS confirmation	
	Material	Concentration (mg g ⁻¹)	Top three ions?	Relative ion abundance (% deviation)	Top three ions?	Relative ion abundance (% deviation)
Chimassorb81	HDPE	0.90	Y	<8%	Y	<6%
DEHA	PVC	0.50	Y	<37%	Y	<7%
DEHA	PVC	About 110	Y	<12%	Y	<2%
DEHP	PVC	0.20	Y	<40%	Y	<5%
Uvitex OB	HDPE	0.46	Y	<4%	Y	<3%
Tinuvin 234	PET	2.4	Y	<7%	Y	<4%
diPFAoAA	Paper	0.13	Y	<25%	Y	<10%
Irganox 1076	HDPE	0.21	Y	<26%	Y	<4%
Irganox 1076	HDPE	0.78	Y	<18%	Y	<4%
Irganox 1076	LDPE	0.60	Y	<5%	Y	<4%
Irganox 1076	PP	1.4	Y	<4%	Y	<2%
Blue 15b	PS	5.0	Y	<10%	Y	<5%
Yellow 110	PS	5.0	Y	<80%	Y	<5%
Irgafos 168	HDPE	1.0	Y	<38%	Y	<3%
Irgafos 168	LDPE	0.54	Y	<8%	Y	<4%
Irgafos 168	PP	1.5	Y	<3%	Y	<2%
diPAPs	Paper	2.3	Y	<80%	Y	<10%
ESBO	PVC	About 100	Y	<69%	Y	<6%
Irganox 1010	HDPE	0.17	Y	<26%	Y	<8%
Irganox 1010	HDPE	0.72	Y	<4%	Y	<3%

Note: Y, yes.

Table 3

Compounds	Ionization Energy (eV)	Proton Affinity (kJ/mol)
Helium	19.8	
Water	12.6	
Argon	11.55	
Nitrogen	8.5-11.5, >15	
Acetone	9.7	812
Acetylacetone	8.85	873.5
Ammonia	10.07	853.6
Aniline	7.72	882.5
1,3-diaminobenzene	7.14	929.9
Furaldehyde	9.22	?
Furfural	9.22	?
Pyridine	9.26	930
Triazine	9.8	848.8
Water	12.6	691

Figure 1

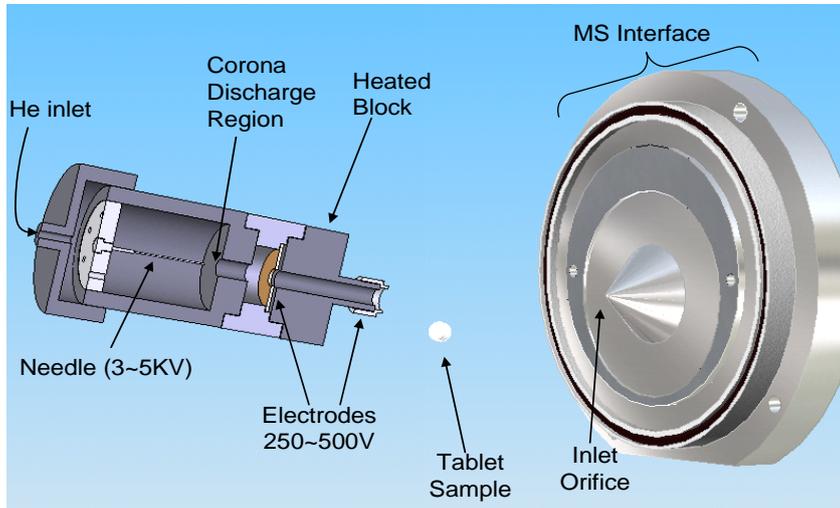


Figure 2

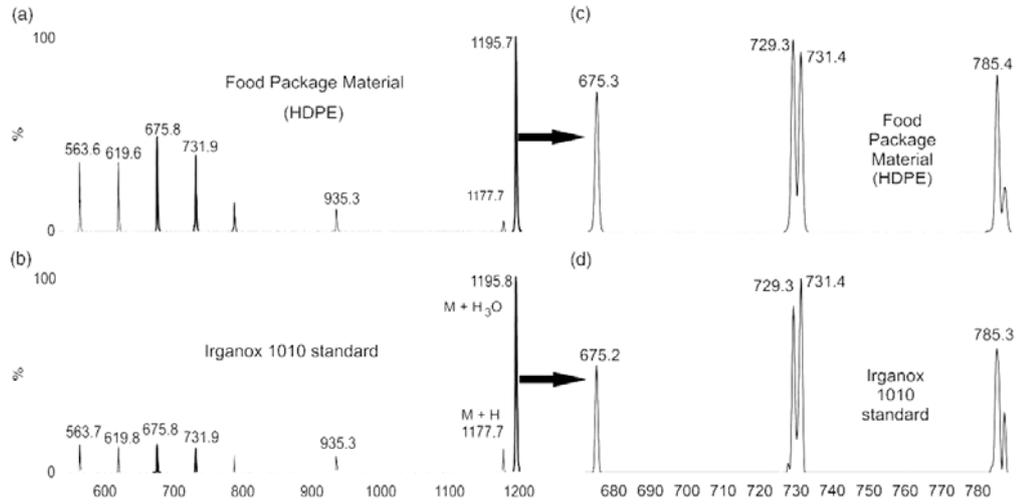


Figure 3

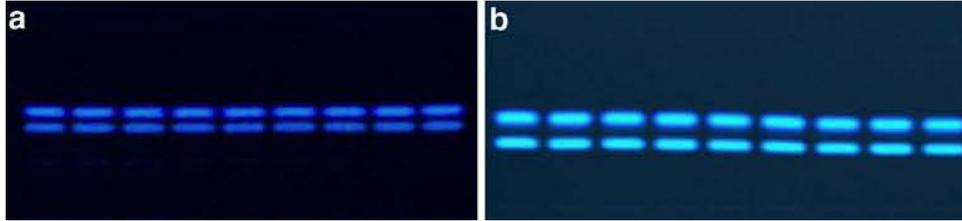


Figure 4

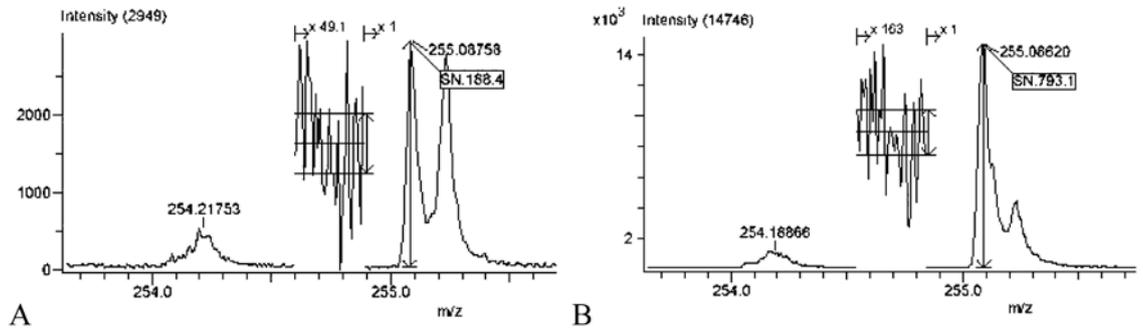


Figure 5

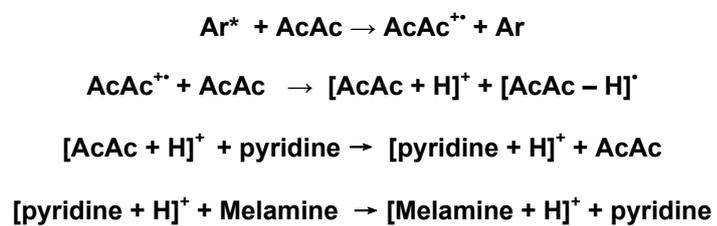


Figure 6

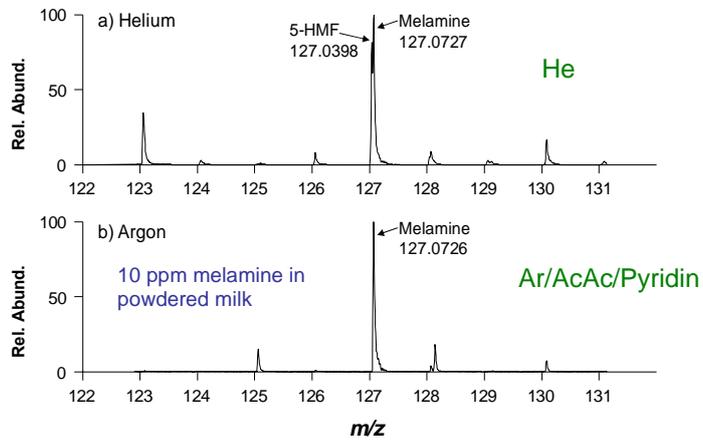


Figure 7

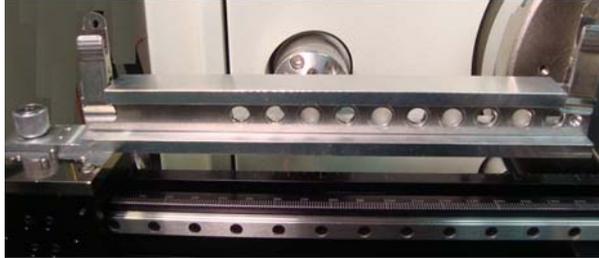


Figure 8

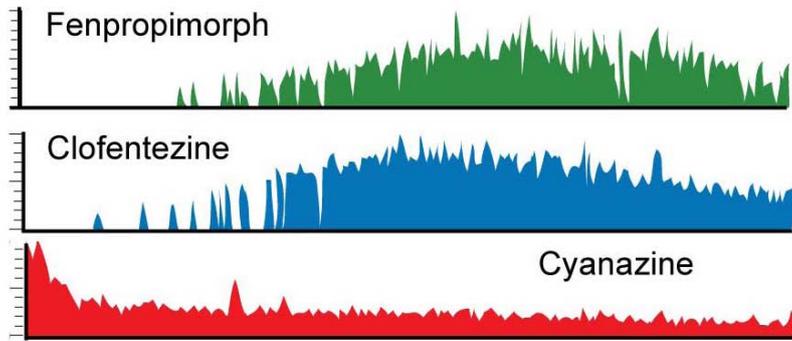


Figure 9

