

SCIEX QTRAP®质谱对食品中63种添加剂的检测方案

SCIEX QTRAP® Mass Spectrometry for Rapid Detection of 63 Additives in Food

程龙¹, 黄立², 赵祥龙¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹

Cheng Long¹, Huang Li², Zhao Xianglong¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

¹SCIEX应用支持中心; ²昆明市食品药品检验所 云南省昆明市

¹SCIEX China ²Kunming Food and Drug Inspection Institute, Yunnan Province

关键词: QTRAP; 食品添加剂

Key words: QTRAP; Food Additives

引言

食品添加剂是为改善食品色、香、味等品质, 以及为防腐和加工工艺需要加入食品中的人工合成或者天然物质。目前我国食品添加剂有23个类别, 2000多个品种, 包括酸度调节剂、抗结剂、消泡剂、抗氧化剂、漂白剂、膨松剂、着色剂、护色剂、酶制剂、增味剂、营养强化剂、防腐剂、甜味剂、增稠剂、香料等。食品添加剂作为食品工艺中不可或缺的一部分, 其安全性也越来越受到消费者的关注。近些年, 新闻多次报道过一些不良商家超范围、超量使用添加剂事件, 对消费者的身体健康造成严重的影响。因此, 食品添加剂生产和使用者必须严格把握、正确理解食品添加剂的使用原则, 深入了解被允许使用的食品添加剂特性, 结合自身产品的工艺需要, 拒绝使用不必要的食品添加剂。

SCIEX基于QTRAP®质谱系统针对食品中建立起63种常见食品添加剂LC-MS/MS检测方法, 实现快速鉴定和定量检测, 为消费者的食品安全提供强大的后盾和保障。

SCIEX QTRAP®质谱系统是将三重四极杆质谱技术与线性离子阱技术相结合; 不仅具有这两类质谱的所有扫描模式, 还提供多种独特的复合功能。其质量分析器可在两类质谱的工作模式之间进行瞬时切换, 可智能化的实现一针进样, 同时获得不同扫描模式下的数据。本方案采用QTRAP®质谱系统的MRM-IDA-EPI的扫描模式, 实现一针进样, 同时进行定性或定量分析。

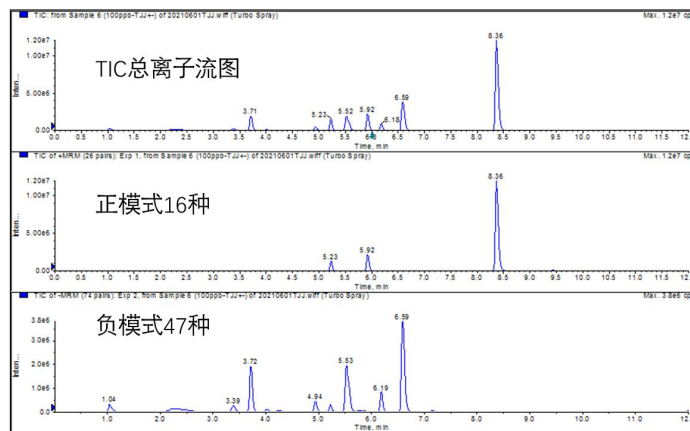


图1. MRM扫描模式下的63种食品添加剂色谱图

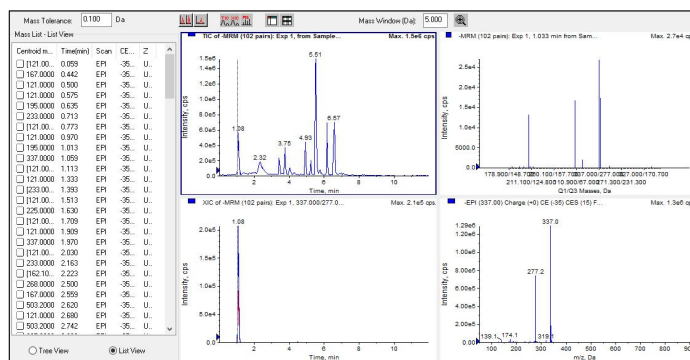


图2. 63种食品添加剂的EPI二级增强质谱图

实验方法特点:

1. 前处理简便快速、操作简单省时省力, 可以快速筛查并定量食品中63种食品添加剂。

2. 检测方法简单高效，11 min梯度洗脱，一针进样，应用QTRAP®质谱的MRM-IDA-EPI复合扫描模式同时获得MRM数据以及高灵敏度的二级碎片全谱数据（EPI）（见图2）。
3. 强大的定性功能：QTRAP®质谱的EPI模式，即增强型离子扫描模式，可得到灵敏度更高（与三重四极杆相比可提高两个数量级以上），且不同能量碎裂的全质量范围的二级碎片全谱。软件通过与标准品的谱库自动比对，帮助更准确的筛查和定性。
4. 卓越的定量功能：QTRAP®质谱具有与三重四极杆质谱完全一致的定量性能，同时，拥有出色的系统重现性和稳定性。线性各浓度点准确度均在80-120 %之间，且r均大于0.995，线性相关性良好，定量准确。

实验方法

1. 色谱条件

a) 色谱柱：Phenomenex Kinetex C18（100 × 2.1 mm，2.6 μm），或性能相当者。

b) 流动相：A为H₂O（10 mM乙酸铵），
B为ACN，梯度洗脱程序见表1。

c) 流速：300 μL/min。

d) 柱温：40 °C。

e) 进样量：10 μL。

2. 表1 梯度洗脱

时间/min	流速/ (mL/min)	A/%	B/%
0	0.3	95	50
1	0.3	95	5
6	0.3	35	65
7	0.3	5	95
9	0.3	5	95
9.1	0.3	95	5
11	0.3	95	5

2. 质谱方法

扫描方式：MRM-IDA-EPI

离子源：ESI源

离子源参数：

电压 IS: 5500V / - 4500 V

源温度 TEM :550 °C

气帘气 CUR: 30 psi

碰撞气CAD: Medium

雾化气 GS1: 50 psi

辅助气GS2: 55 psi

表2 63种食品添加剂的MRM参数

化合物	Q1	Q3	DP (V)	CE (V)	RT (min)
柠檬黄	470	349	25	52	9.21
	470	454	25	58	9.21
赤藓红	837.5	583.9	3	64	5.92
	837.5	330	3	80	5.92
碱性橙2	213.1	121.1	44	27	7.97
	213.1	196.1	44	27	7.97
碱性橙21	315.2	270	250	48	7.5
	315.2	300.2	250	31	7.5
碱性橙22	391.1	376.1	250	37	8.55
	391.1	220.1	250	34	8.54
结晶紫	372	356	220	56	8.93
	372	251	220	49	8.92
隐性结晶紫	374.3	358.2	200	45	9.96
	374.3	239.2	200	45	9.96
罗丹明B (碱性玫瑰精)	443.2	297.1	227	98	8.06
	443.2	399	227	56	8.06
苏丹红I	249.1	92.9	65	35	9.6
	249.1	156	65	21	9.6
苏丹红II	277.1	121	70	30	10.6
	277.1	156	70	18	10.6
苏丹红III	353.1	156.1	90	30	8.99
	353.1	77	90	60	8.99
苏丹红IV	381.2	224.2	100	29	8.82
	381.2	90.9	100	52	8.81
隐性孔雀石绿	331.2	316.1	10	27	9.85
	331.2	239.2	10	42	9.86
阿力甜	332	129	70	22	5.29
	332	159	70	28	5.29

化合物	Q1	Q3	DP (V)	CE (V)	RT (min)
偶氮玉红 (酸性红)	459	233.1	115	34	5.24
	459	442	115	27	5.24
2,6-二叔丁基对甲酚BHT	221	161	40	10	10.6
	219	219	-120	-10	10.6
叔丁基羟基茴香醚BHA	178.9	148.7	-74	-34	8.38
	178.9	164	-75	-21	8.38
特丁基对苯二酚TBHQ	164.8	149	-114	-33	8.39
	164.8	108	-114	-25	8.37
对羟基苯甲酸苄酯	227	92	-91	-32	8.04
	227	135.9	-91	-20	8.04
对羟基苯甲酸甲酯	151	92	-76	-26	6.31
	151	136.1	-76	-17	6.32
对羟基苯甲酸丙酯	179	93	-85	-26	7.56
	179	136.8	-85	-20	7.56
对羟基苯甲酸丁酯	193	136	-97	-22	8.07
	193	92	-97	-29	8.07
2,4,5-三羟基苯丁酮 (THBP)	195	125	-90	-24	6.57
	195	151	-90	-27	6.57
没食子酸丙酯 (PG)	211.1	169	-90	-22	6.13
	211.1	124.8	-90	-31	6.13
没食子酸辛酯 (OG)	281.1	169	-113	-29	8.52
	281.1	123.8	-113	-37	8.51
去甲二氢愈创木酚 (NDGA)	301.2	122	-134	-35	7.49
	301.2	273.2	-134	-33	7.49
偶氮玉红 (酸性红)	478.9	243.6	-101	-35	5.25
	478.9	397	-101	-31	5.26
橙黄1	326.7	170.9	-64	-32	6.4
	326.7	155.8	-64	-37	6.4
酸性红G (别名红2G)	231.5	179	-73	-15	4.89
	231.5	158	-73	-20	4.9
酸性红87	646.7	520.7	-128	-35	5.46
	646.7	522.8	-128	-36	5.46

化合物	Q1	Q3	DP (V)	CE (V)	RT (min)
酸性蓝3钙盐	559	479.2	-150	-42	6.43
	559	435	-150	-58	6.43
酸性紫7	260.1	157.7	-68	-24	4.46
	260.1	171.5	-68	-26	4.46
荧光桃红	784.5	658.6	-155	-41	6.35
	784.5	704.6	-155	-39	6.35
孟加拉红	972.5	674.3	-175	-52	6.7
	972.5	892.7	-175	-39	6.7
丽春红3R	449	369.1	-148	-35	5.58
	449	301.6	-148	-38	5.58
橙黄G	407	302	-76	-26	4.66
	407	238	-76	-41	4.66
酸性绿50	553.1	496	-197	-54	5.48
	553.1	511	-197	-41	5.48
荧光素钠	331.1	287.1	-95	-23	5.6
	331.1	243.1	-95	-37	5.6
苯甲酸	121	77	-36	-18	3.09
	121	93	-36	-20	3.09
山梨酸	110.9	67	-45	-12	3.72
	110.9	69	-45	-15	3.72
糖精钠	182	42	-80	-50	3.98
	182	105.9	-80	-24	3.98
脱氢乙酸	167	82.9	-47	-17	3.89
	167	123	-47	-10	3.9
安赛蜜	162.1	77.9	-80	-40	2.32
	162.1	82	-80	-17	3
甜蜜素	178	80	-80	-37	4.33
	178	178	-80	-5	4.32
三氯蔗糖	395.1	359.1	-80	-10	5.03
	395.1	34.9	-80	-25	5.02
阿斯巴甜	293	200	-80	-23	4.98
	293	261	-80	-14	4.97
纽甜	377.2	200.2	-80	-25	6.58
	377.2	301.2	-80	-25	6.58

化合物	Q1	Q3	DP (V)	CE (V)	RT (min)
抗坏血酸葡萄糖苷	337	277	-99	-25	1.22
	337	174	-99	-29	1.21
异麦芽糖	341	178.8	-69	-11	1.28
	341	220.9	-69	-18	1.25
异麦芽三糖	503.2	178.9	-100	-27	1.25
	503.2	341.1	-100	-17	1.24
异麦芽四糖	665.2	503.2	-125	-20	1.24
	665.2	545.2	-125	-29	1.23
苋菜红	537	236.9	-175	-56	3.76
	537	316.8	-175	-43	3.76
亮蓝	747.2	561.3	-175	-62	5.36
	747.2	667.3	-175	-50	5.36
新红	271.3	155.8	-61	-19	3.7
	271.3	171.9	-61	-22	3.7
胭脂红	268	220.8	-72	-24	4.21
	268	205.9	-72	-15	4.21
日落黄	203	170.9	-50	-19	4.41
	203	155.8	-50	-25	4.4
诱惑红	225	214	-52	-21	4.66
	225	206.9	-52	-21	4.66
喹啉黄	215.4	79.7	-73	-46	4.2
	215.4	161.5	-73	-27	4.2
酸性橙7	327	107.1	-70	-54	6.39
	327	156	-70	-42	6.39
靛蓝	210	79.9	-69	-44	3.88
	210	155.9	-69	-29	3.88
柠檬黄	233	171.1	-38	-16	1.37
	233	198	-38	-19	1.37
赤藓红	834.6	662.7	-160	-54	5.9
	834.6	507.8	-160	-82	5.9
阿力甜	330	167.2	-80	-30	5.28
	330	215.2	-80	-28	5.28

3. 样品前处理

准确称量1.00 g (精确0.01 g) 样品置于50 mL容量瓶中, 然后加入10 mL 50%甲醇水, 涡旋, 超声提取5 min, 冷却至室温, 用50%甲醇定容。4000 r/min离心5 min, 取上清液过膜, 根据实际浓度适当稀释至线性范围内, 上机LC-MS/MS测试。

结果与讨论

1. 定性实验结果

63种食品添加剂的标准谱库建立

QTRAP®质谱的EPI扫描模式, 利用碰撞池的多能量碎裂功能以及离子阱质量分析器的富集功能, 可得到更全质量范围的二级碎片谱, 根据其二级碎片全谱信息, 建立63种食品添加剂的标准谱库。样本实测二级全谱与标准品谱库的自动比对, 可帮助更好的排判假阳性和假阴性, 保证定性结果的准确无误; 可用于食品添加剂的快速筛查以及定性确证。

2. 定量实验结果

将空白样品经过前处理提取, 得到空白基质, 应用空白基质对标。用空白基质配置各物质在2-100 ng/ml的标准曲线, 结果表明, 线性关系良好, r值均大于0.995, (见图4), 且各浓度点准确度均在要求范围之内, 可保证不同浓度水平样品的准确定量。

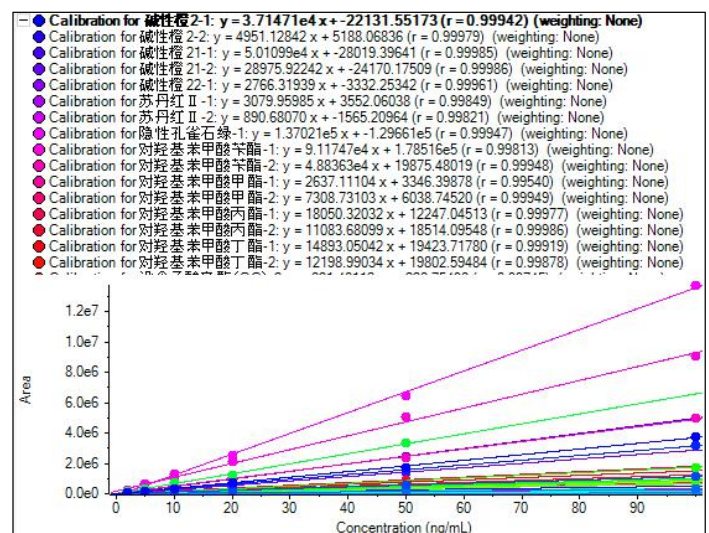


图4. 63种食品添加剂在基质样本中的线性曲线

实际样品的检测:

某市食品药品检验所对某地区内食品、饮料进行抽查检测，在某样品中检测出三氯蔗糖超标。其色谱图见图5。经测试含量77.6 mg/kg。同时，应用QTRAP进行定性确证，二级谱库搜库对比评分为100分，进一步阳性确证。

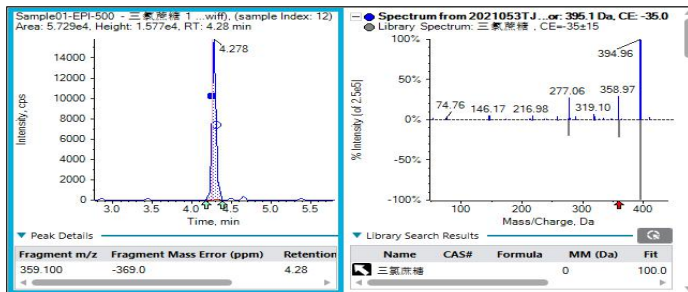


图5. 某样本中三氯蔗糖检出图谱

总结

1. 该方法基于SCIEX QTRAP® 系统的MRM-IDA-EPI复合扫描模式建立了食品中常见63种食品添加剂的定量和定性筛查方法。一针进样，同时得到准确高质量的MRM数据和EPI数据，使得定量和定性筛查可以一针完成，省时省力。
2. SCIEX Turbo V™ 离子源的独特设计和主动排废的功能带来高离子化效率和卓越的抗污染能力。在日常工作中，大批量样本检测过程，仍可以保证稳定的高灵敏度和重现性。
3. QTRAP®质谱的EPI扫描模式，可得到更全质量范围的二级碎片谱，根据其二级碎片全谱信息，建立食品添加剂标准谱库，可用于日常快速筛查以及定性确证。
4. 此方法和实验思路同样适用于SCIEX 其它型号QTRAP®系统，为食品添加剂快速筛查定量提供一种有效的方法。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2021 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-14186-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
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
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
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
官网: sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江西路15号
珠江城1907室
电话: 020-8510-0200
传真: 020-3876-0835
官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)