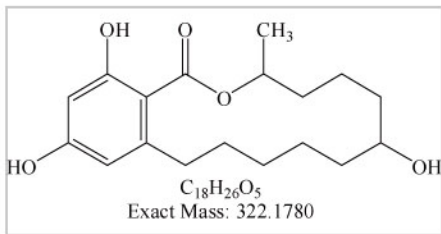




UFLC-LCMS-IT-TOF分析 玉米赤霉醇及其杂质

No.IT-TOF-001

摘要：玉米赤霉醇(zeranol, ZER)又名“右环十四酮酚”，属于玉米赤霉菌素，是玉米赤霉菌中二羟苯甲酸内酯的衍生物，为玉米赤霉菌在生长过程中产生的次生代谢产物-玉米赤霉烯酮(zearalenone)的还原产物，属于雷索酸内酯类非甾体类同化激素。



ZER能提高牛羊的胴体瘦肉率及饲料转化率，曾作为牛羊增重剂以埋植的形式使用，以促进牛羊蛋白质合成和增重。ZER在美国等几十个国家广泛使用，我国从20世纪80年代末期开始示范及推广应用。

ZER及其代谢产物具有雌激素类物质的生物活性，对促性腺激素结合受体、体外肝脏激素结合受体均有抑制作用。雌激素类物质的残留会引起人体性激素机能紊乱及影响第二性征的正常发育，在外部条件诱导下,还可能致癌。ZER 排出动物体外后,还可经饮水和食物造成二次污染及环境污染。

1998年欧盟明确禁止将玉米赤霉醇类药物应用于畜禽养殖。2002年,我国农业部也明确禁止将玉米赤霉醇等激素类药物用于畜禽促生长。

本文采用UFLC-LCMS-IT-TOF系统对玉米赤霉醇的裂解规律进行研究，确定其多级碎裂特征，将其作为玉米赤霉醇的定性检测标准。同时对玉米赤霉醇中的相关杂质进行分析、鉴定。

关键词：染料化妆品 间苯二胺 超快速液相色谱(UFLC)

分析仪器

LCMS-IT-TOF

电喷雾电离-离子阱-飞行时间串级质谱

特点：高精度(小数点后四位)

高分辨率(>10,000)，高灵敏度

外标法高校正稳定性

真正的MSⁿ功能(n=10)

快速正负极性转换功能

优化的数据分析能力

分析方法

将玉米赤霉醇标准品适量溶于乙腈溶液中，得到其标准溶液。使用岛津UFLC超快速液相色谱系统对其进行分离：

色谱柱：Shim-pack XR-ODS，
3.0mmI.D. × 50 mm，2.2 μm

流动相：A：水；B：乙腈

时间程序：

| 时间 (min) | A (%) | B (%) |
|----------|-------|-------|
| 0 | 85 | 15 |
| 8 | 10 | 90 |
| 9 | 85 | 15 |
| 11 | 85 | 15 |

流速：1.0mL/min 进样量：1 μL

■ 质谱条件

离子化模式：ESI源

分析模式：负离子模式

雾化气流速：1.50L/min

CDL温度：200℃

加热模块温度：200℃

检测器电压：1.70kV

碰撞能量：50%

累积时间：30msec

采集范围：m/z 100–400

自动调谐优化质谱条件，外标法校正质量数

■ 分析结果

图1与图2分别显示了玉米赤霉醇标品分离的PDA谱图和相应的总离子流图。

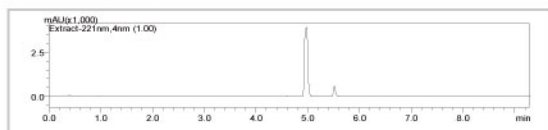


图1 221nm下的PDA谱图

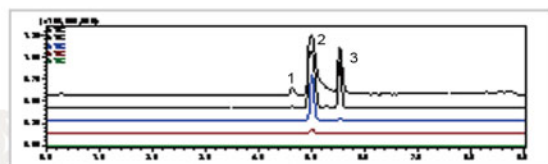


图2 玉米赤霉醇的总离子流图

首先对主成分玉米赤霉醇（峰2）的多级质谱数据进行预测，得到以下的结果：

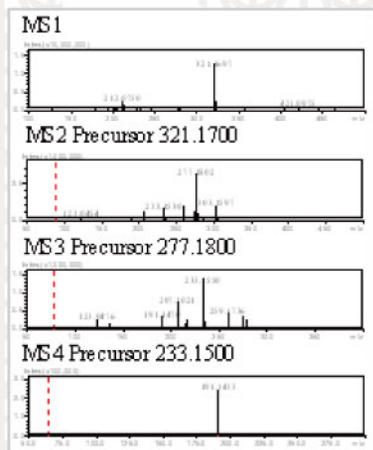
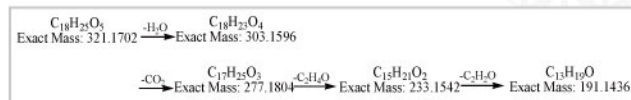


图3 玉米赤霉醇（峰2）多级质谱图

玉米赤霉醇的多级碎片示意图：



对照玉米赤霉醇多级碎片的分析结果，对峰1与峰3化合物的成分进行分析。

峰1的多级质谱图及预测结果：

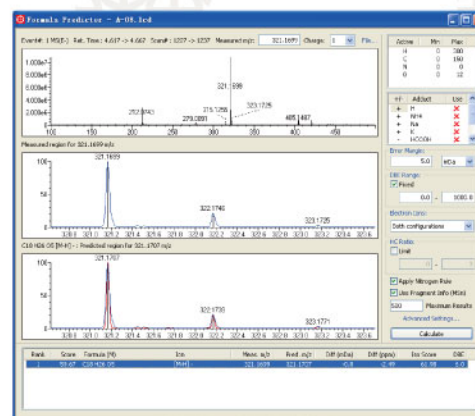
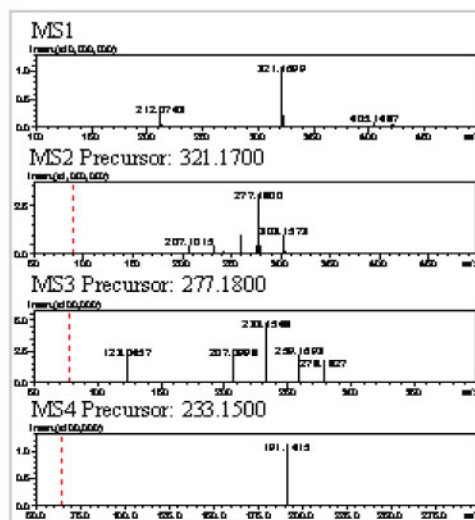
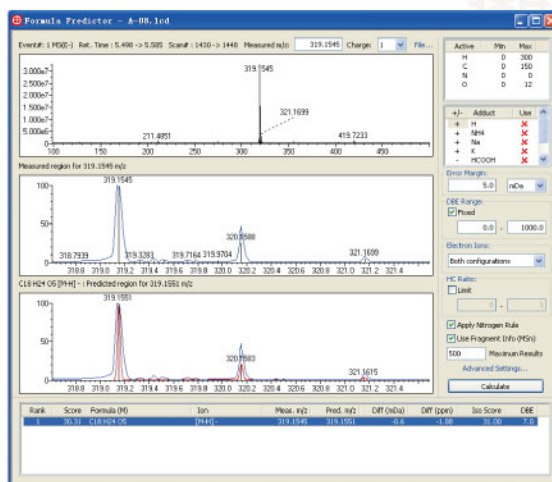
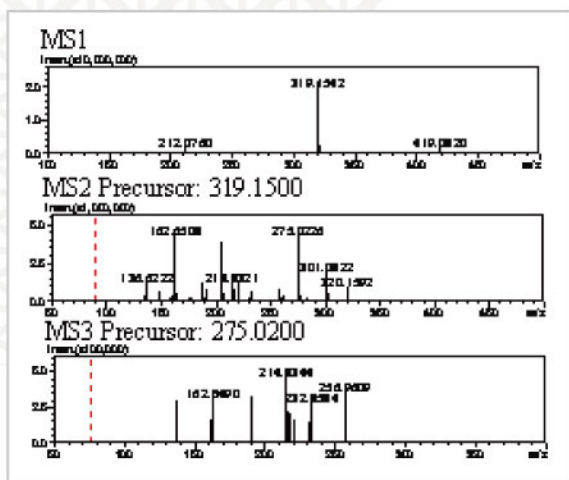


图5 峰1的多级质谱碎片及预测结果

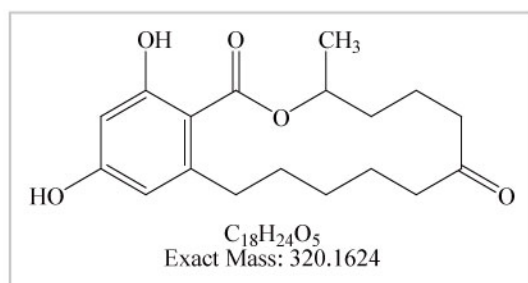
峰1与峰2相比除保留时间外，具有完全一致的多级质谱碎裂途径。根据以往报道，峰1与峰2分别为玉米赤霉醇的 α 、 β 异构体。

峰3的多级质谱图及预测结果：

下图显示了峰3的多级质谱数据及一级预测结果。



根据所得到的碎片信息及分子式预测结果，推测峰3为玉米赤霉酮。



总结

对玉米赤霉醇进行多级质谱分析，根据其裂解规律对相关化合物成分进行鉴别。