

离子阱-飞行时间串联质谱定性检测食品中的未知染料

LCMS-IT-TOF-015

摘要：近年来食品安全事件屡禁不止。为了使食品色泽更艳丽，不法分子利欲熏心，随意喷洒添加物，甚至未经过食品安全认证的工业用色素，对消费者健康危害极大。这一类违禁添加事件具有突发性、未知性强的特点，染料溶液含量低且含多种辅料，常规方法检测困难。岛津离子阱-飞行时间串联质谱具有高质量精度、高分辨率的特点，可提供三级以上质谱信息，对未知物质检测独具优势。本文检测出违禁染料为橙红2号着色剂，在任何食品中添加都是违法的。

关键词：UFLC LCMS-IT-TOF 液质联用 橙红2号

实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器：超快速液相色谱和离子阱飞行时间串联质谱(LCMS-IT-TOF)(日本Shimadzu公司)，包括：LC-20ADXR×2(输液泵)，SIL-20AC(自动进样器)，CTO-20AC(柱温箱)，SPD-M20A(二极管阵列检测器)，DGU-20A3(在线脱气机)，CBM-20A(控制器)，LCMS-IT-TOF(液相色谱-离子阱飞行时间串联质谱仪)，LCMSsolution Ver. 3.6(色谱工作站)。

试剂：乙腈(LCMS级)；纯水，Mili-Q超纯水仪制备得到；乙酸铵(LCMS级)。

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS(2.0 mm I.D.×75 mmL., 2.2 μm)；流动相：A相-含10 mmol/L 乙酸铵的水，B相-乙腈；流速：0.2 mL/min；梯度洗脱程序：0→5.00min, 80%B→100%B；5.00min→10.00 min, 100%B；10.10min→12.00 min, 80%B；柱温：40℃；进样量：1 μL。

质谱条件

离子源：ESI正负离子同时采集；采集范围：MS1 m/z 200-1000，MS2 m/z 100-1000，MS3 m/z 100-1000，加热模块温度：200℃；CDL温度：200℃；雾化气流速：1.5 L/min；干燥气体压力：100.0 kPa；IT真空度：1.6e-002 Pa，TOF真空度：2.8e-004 Pa，离子源电压：正离子模式+4.5 kV，负离子模式-3.5 kV；检测器电压：1.7 kV；质量数校准方法：自动调谐优化电压，外标法校准质量数。

结果

2.1 样品性状

样品为血红色分散液体，散发苯类溶剂的味道。样品加水后分别用等体积甲苯、苯、二氯甲烷做溶剂萃取。实验结果表明样品易溶于甲苯和苯，微溶于二氯甲烷。其水溶液为分散液体，静置过夜底部有少量絮状物，初步判断样品为含表面活性剂的乳液。

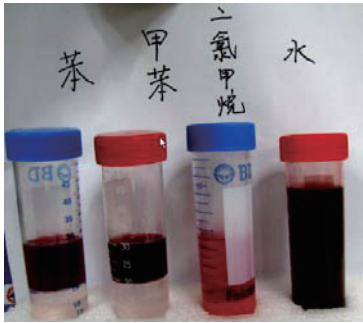


图 1 样品萃取图

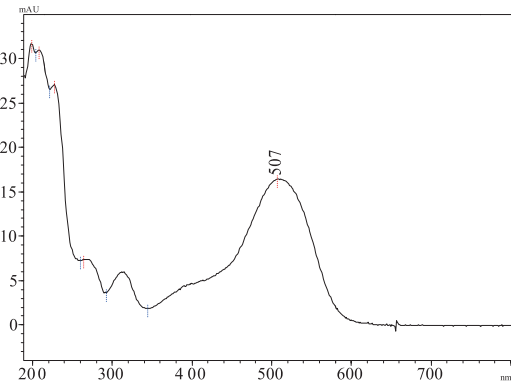


图 3 样品光谱图

2.2 样品的紫外分析结果

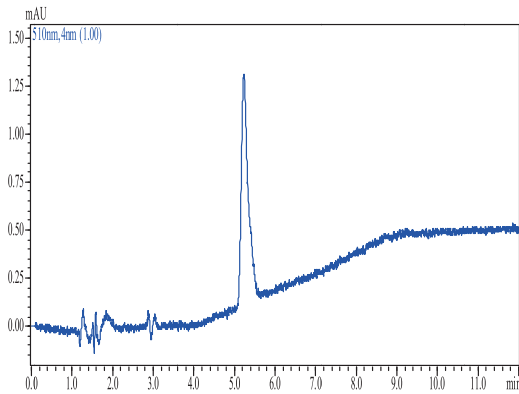


图 2 样品紫外色谱图(510 nm)

PDA分析结果表明样品在507 nm处有最大吸收，510 nm紫外色谱图显示染料出峰时间为5.30 min。

样品的质谱分析结果

质谱分析结果表明样品在5.30 min左右有两处明显的响应。查看两处的质谱图，显示前一个峰为 m/z 309.1239，推测为目标染料；后者是典型的聚乙二醇类表面活性剂。

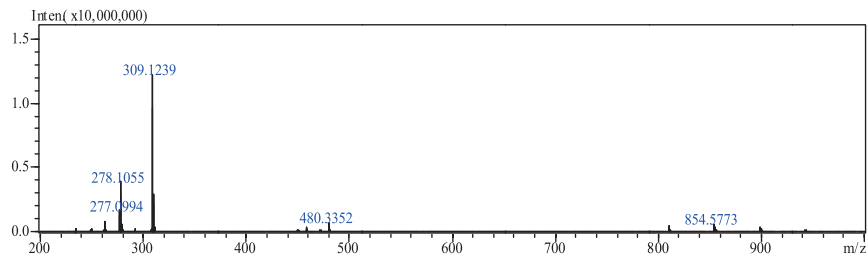


图 4 样品 5.30 min 处的质谱图(目标染料)

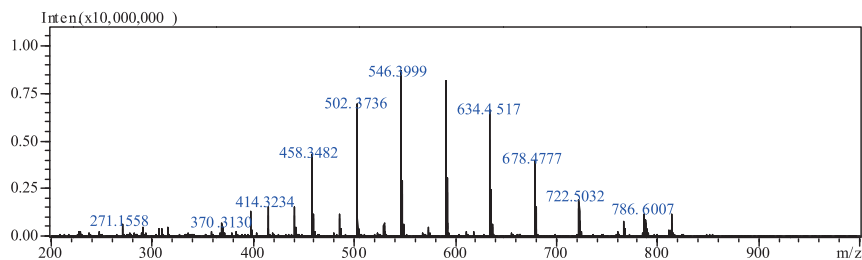


图 5 样品 5.80 min 处的质谱图(聚乙二醇类辅料)

2.4 样品的多级裂解分析结果

对离子 m/z 309.1239进行多级质谱分析, 五级质谱图如图6所示。

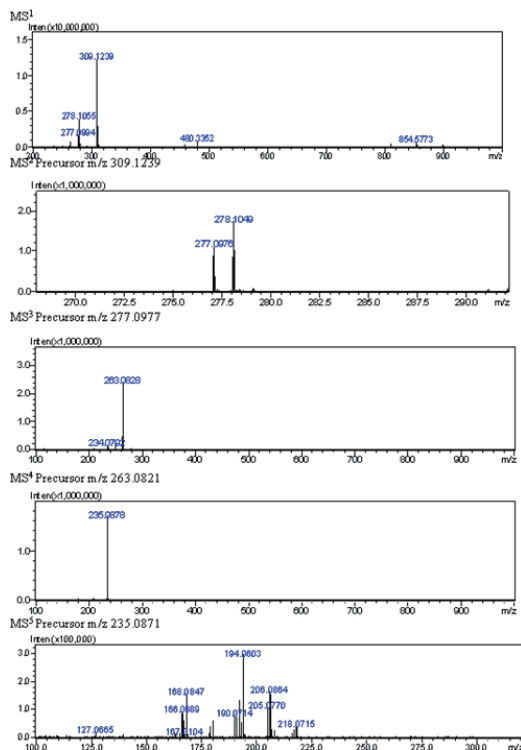


图6 染料($C_{18}H_{16}N_2O_3$)的五级质谱图

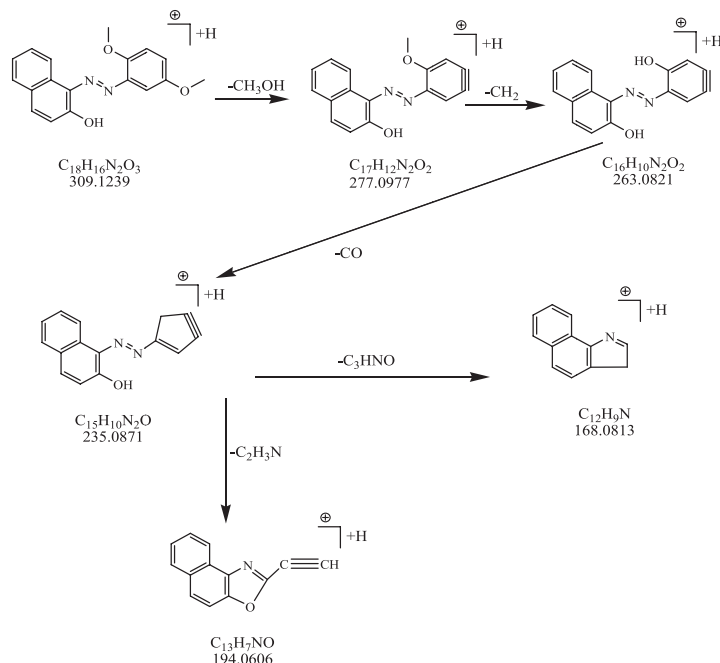


图7 染料($C_{18}H_{16}N_2O_3$)的裂解规律

2.5 样品结构推测

分子式预测结果表明 m/z 309.1923分子式是 $C_{18}H_{16}N_2O_3$ 。查阅文献, 一种名为“橘红2号”染料的分子式恰好是 $C_{18}H_{16}N_2O_3$ 。橘红2号为橘红色粉末, 是食用橘红色素。其不溶于水, 溶于芳烃类溶剂, 最大吸收波长约514 nm。橘红2号的特性与之前的实验结果完全相符, 且5级质谱碎片离子符合理论裂解规律, 推测该染料为橘红2号。由多级质谱信息推测橘红2号的MSⁿ裂解途径如图7。

讨论

使用岛津LCMS-IT-TOF检测了红色染料样品, 并根据五级质谱裂解规律推导出未知染料可能的结构式。推测该染料有效成分为橘红2号。岛津离子阱飞行时间串级质谱具有多级质谱功能, 每一级都具备高质量数准确度, 是未知物质筛查、结构定性的强有力工具。