

LCMSMS 检测保健酒中六种功效性中药成分

LCMSMS-548

摘要： 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪串联三重四极杆质谱仪检测保健酒中 6 种功效性中药成分的方法。样品以 50% 甲醇水溶液稀释，滤过后上机分析。采用外标法定量，方法线性良好，相关系数大于 0.999；三个浓度下保留时间和峰面积的相对标准偏差（RSD）分别在 0.08~0.35% 和 0.85~4.68% 之间；六种功效性中药成分定量限在 0.1~0.5 ng/mL 之间，三个浓度样品加标回收率在 88.5~110.7% 之间，方法灵敏可靠；可为保健酒中功效性中药成分的检测提供参考。

关键词： 超高效液相色谱 三重四极杆质谱 保健酒 功效性中药成分

保健酒是以蒸馏酒、发酵酒或食用酒精为基酒，加入符合国家有关规定的原料、辅料或食品添加剂，经注册或备案，并声称具有保健功能的饮料酒。它适用于特定人群食用，有调节机体功能，但不以治疗为目的，并且对人体不产生任何急性、亚急性或慢性危害。

保健酒中的功效性中药成分是其保健功能的保证之一。但长久以来，传统保健酒通常是通过经验进行生产，没有功效性成分相关的质量控制指标。因此有必要建立保健酒中功效性成分的定性定量分析方法，助力保健酒功效性成分检测和稳定性研究，从而保证保健酒的产品质量。

保健酒通常通过在基酒中添加多种中药材，再经过长期浸泡而制得，基质复杂。常规的液相色谱法难以同时分离检测多种功效性成分，且分离时间长，分析干扰大。三重四极杆液质联用仪具有高灵敏度、高选择性、高通量的特点，适合保健酒复杂基质中多种功效性成分的同时检测。

本文建立了一种采用三重四极杆液质联用仪定量检测保健酒中六种功效性成分的分析方法，供相关检测人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置为：

系统控制器：CBM-20A

脱气机：DGU-20A₅

输液泵：LC-30AD×2

自动进样器：SIL-30AC

柱温箱：CTO-20AC

质谱仪：LCMS-8050

色谱工作站：LabSolutions Ver.5.99

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shimadzu Shim-pack C18-AQ HP 100 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μm； P/N: 227-30807-02；

岛津（上海）实验器材有限公司

流动相：A-0.01% 乙酸水溶液； B- 甲醇

流速：0.4 mL/min

柱温：40°C

进样体积：5 μL

洗针液：甲醇 / 水 = 1/1 (v/v)

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 20%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.00	Pumps	Pump B Conc.	90
5.00	Pumps	Pump B Conc.	90
5.10	Pumps	Pump B Conc.	20
8.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子化模式: ESI, 正负离子同时检测

加热气流速: 10 L/min

雾化气流速: 3 L/min

干燥气流速: 10 L/min

加热模块温度: 400 °C

碰撞气: 氩气 270 kPa

接口温度: 300 °C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

DL 温度: 250 °C

MRM 参数: 见表 2

表 2 六种功效性中药成分 MRM 参数

No.	中文名称	英文名称	代表中药	CAS#	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	红景天苷	Salidroside	红景天	10338-51-9	318.15	121.05*	-11.0	-15.0	-23.0
						145.00	-14.0	-14.0	-26.0
2	鲁斯可皂苷元	Ruscogenin	麦冬	472-11-7	431.25	287.20*	-12.0	-17.0	-30.0
						269.15	-11.0	-23.0	-29.0
3	人参皂苷 Rb1	Ginsenoside Rb1	人参	41753-43-9	1131.50	365.05*	-30.0	-54.0	-25.0
						789.35	-32.0	-55.0	-22.0
4	腺苷	Adenosine	冬虫夏草	58-61-7	268.05	136.00*	-23.0	-45.0	-25.0
						119.00	-12.0	-25.0	-21.0
5	紫丁香苷	Syringin	刺五加	118-34-3	395.10	232.00*	-10.0	-25.0	-24.0
						185.00	-10.0	-20.0	-19.0
6	羟基红花色素 A	hydroxysafflor yellow A	红花	78281-02-4	611.10	491.15*	20.0	26.0	25.0
						119.10	20.0	55.0	11.0

* 代表定量离子对。

1.3 标准溶液配制

取混合标准贮备液 (10 µg/mL), 以 50% 甲醇水逐级稀释为 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 和 100 ng/mL 十个标准系列工作溶液, 待测。

1.4 样品前处理

将保健酒以 50% 甲醇水稀释 1000 倍后, 过 0.22 µm 有机系滤膜, 上机分析。

结果与讨论

2.1 标准溶液 MRM 谱图

六种功效性中药成分 MRM 谱图见图 1。

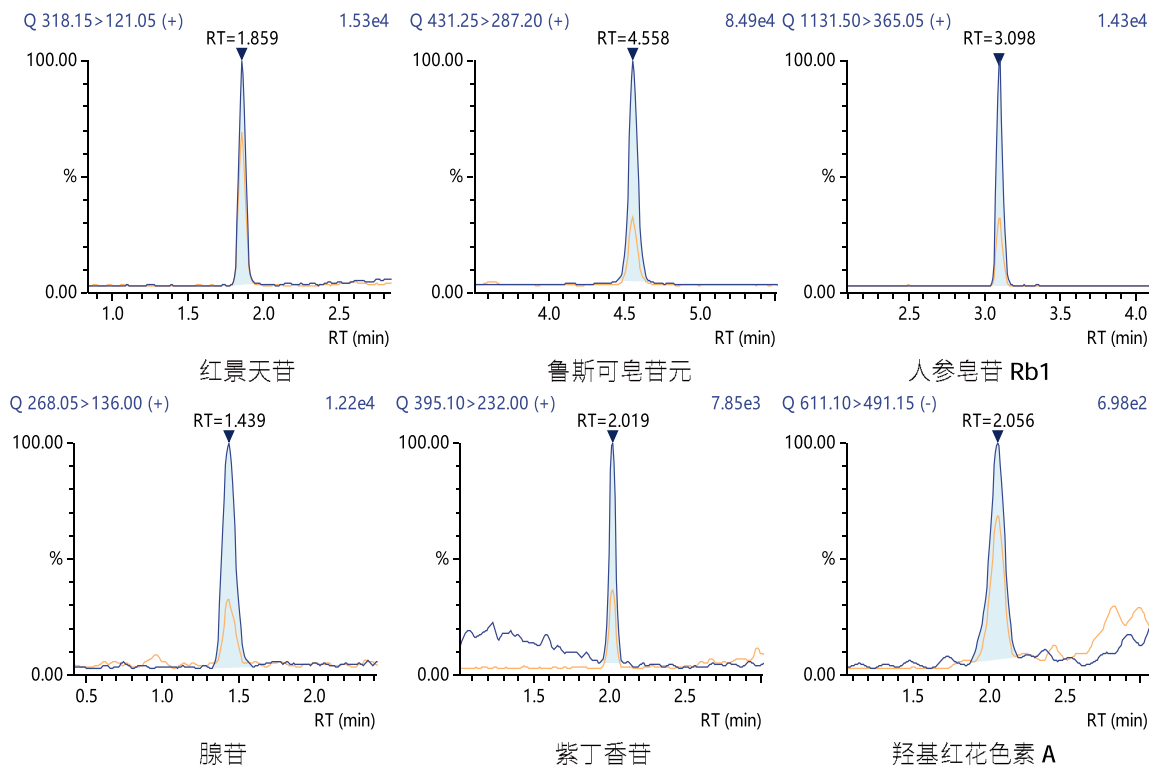


图 1 六种功效性中药成分 MRM 谱图 (浓度 1 ng/mL)

2.2 线性关系

按照 1.3 配制十个不同浓度的标准系列溶液，按照 1.2 中的分析条件进行测定。以峰面积为纵坐标，以浓度为横坐标，外标法绘制标准曲线。六种功效性中药成分标准曲线见图 2，线性方程、相关系数和定量限见表 3。

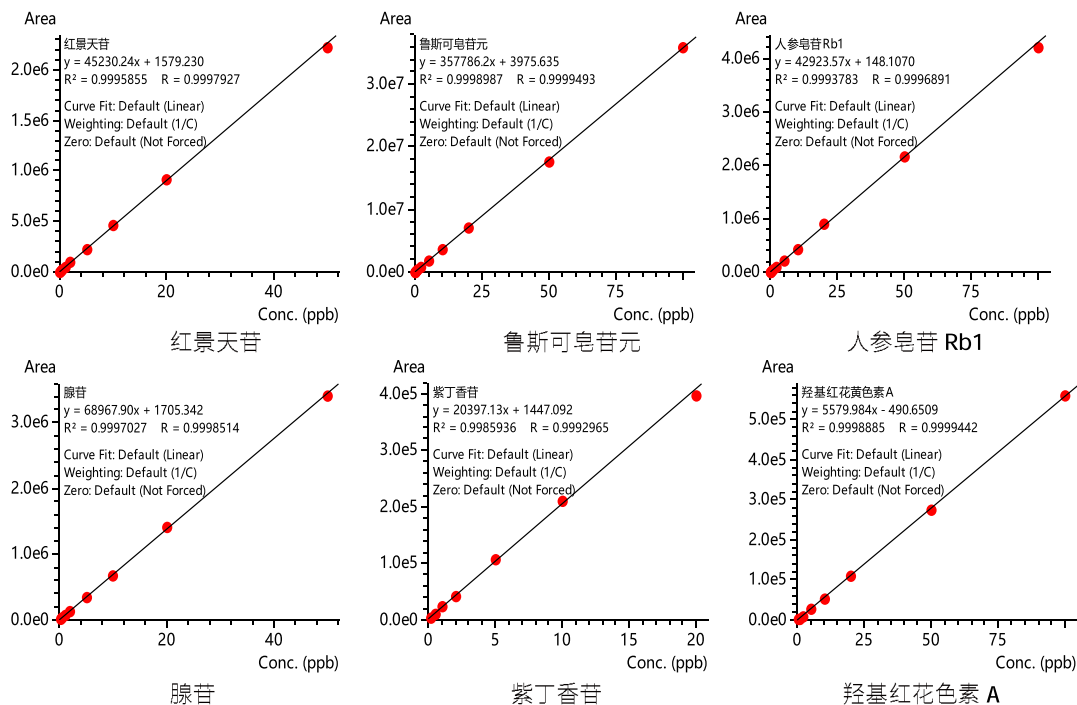


图 2 六种功效性中药成分标准曲线

表 3 线性关系和定量限 (权重: 1/C)

名称	校准曲线	线性范围 (ng/mL)	准确度 (%)	相关系数 r	定量限
红景天苷	Y=45230.24X+1579.230	0.1~100	85.1~104.4	0.9997	0.1
鲁斯可皂苷元	Y=357786.20X+3975.635	0.1~100	94.5~102.9	0.9999	0.1
人参皂苷 Rb1	Y=42923.57X+148.107	0.1~100	93.2~105.7	0.9996	0.1
腺苷	Y=68967.90X+1705.342	0.2~50	94.2~103.6	0.9998	0.2
紫丁香苷	Y=20397.13X+1447.092	0.2~20	85.0~108.4	0.9992	0.2
羟基红花色素 A	Y=5579.98X-490.650	0.5~100	93.8~108.9	0.9999	0.5

2.3 精密度实验

对三个浓度的标准溶液连续 6 次进样, 考察仪器的精密度, 保留时间和峰面积的精密度结果如表 4 所示。三个浓度标准品的保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.08~0.35% 和 0.85~4.68% 之间, 仪器精密度良好。

表 4 精密度结果 (n=6)

名称	RSD% (1 ng/mL)		RSD% (5 ng/mL)		RSD% (20 ng/mL)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
红景天苷	0.30	4.22	0.08	1.02	0.13	0.85
鲁斯可皂苷元	0.26	1.79	0.15	2.66	0.18	1.84
人参皂苷 Rb1	0.12	2.45	0.09	1.62	0.10	1.14
腺苷	0.24	2.64	0.13	1.19	0.12	1.09
紫丁香苷	0.35	4.55	0.10	3.42	0.16	1.73
羟基红花色素 A	0.31	3.30	0.10	4.68	0.15	3.09

2.4 样品测试和加标回收实验

使用本方法检测了三种保健酒样品, 测试结果见表 5。在保健酒样品中添加标准溶液, 配制成三个不同浓度的加标样品, 按照 1.4 处理后上机分析, 加标回收结果见表 6。三个不同浓度加标回收率在 88.5~110.7% 之间, 方法可靠。

表 5 保健酒样品测试结果 (μg/mL)

名称	红景天苷	鲁斯可皂苷元	人参皂苷 Rb1	腺苷	紫丁香苷	羟基红花色素 A
保健酒 1	0.609	N.D.	0.184	0.493	N.D.	N.D.
保健酒 2	7.586	N.D.	20.031	0.446	1.048	5.879
保健酒 3	4.834	N.D.	10.068	0.339	0.581	2.849

注: N.D. 表示未检出。

表 6 样品加标回收率

化合物名称	回收率 /%		
	1 μg/mL	5 μg/mL	20 μg/mL
红景天苷	100.6	96.6	97.1
鲁斯可皂苷元	102.5	98.2	100.9
人参皂苷 Rb1	94.8	103.4	99.1
腺苷	95.7	88.5	99.6
紫丁香苷	110.7	99.2	100.5
羟基红花色素 A	103.6	103.2	108.6

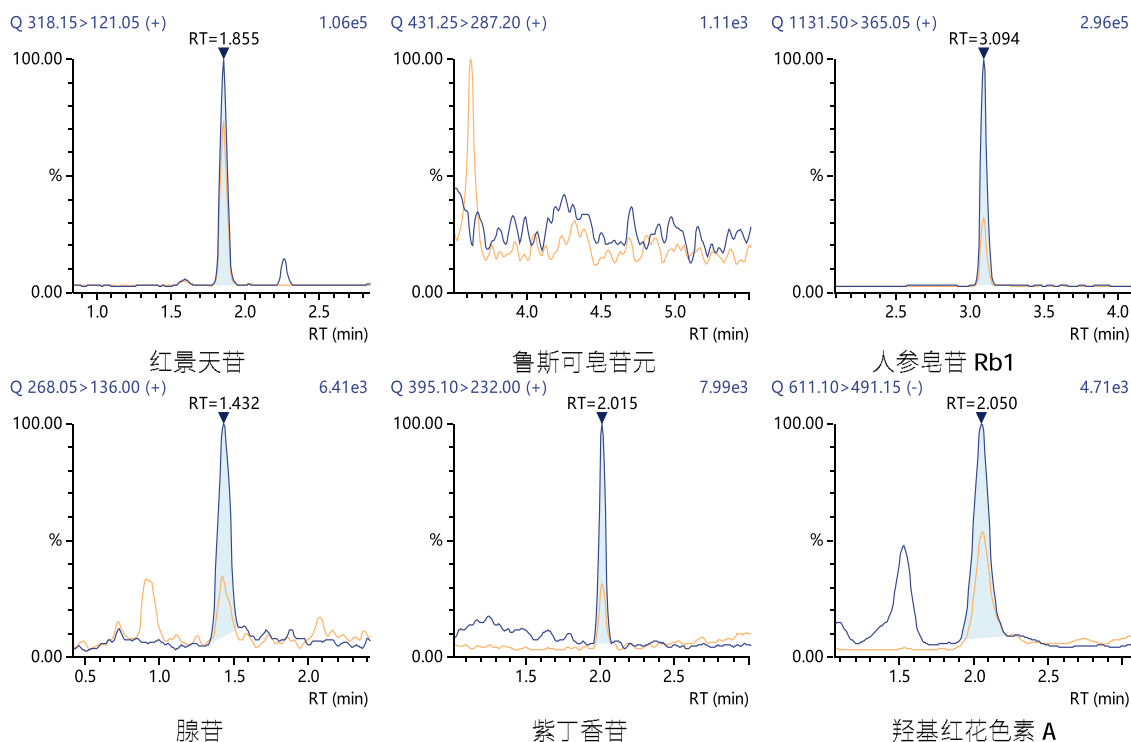


图3 保健酒2中六种功效性中药成分 MRM 谱图

■ 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱串联三重四极杆质谱仪检测保健酒中六种功效性中药成分的方法。本方法线性范围宽、重复性好、灵敏可靠、前处理简单，适合用于保健酒中六种功效性中药成分的检测和稳定性研究，助力保健酒产品质量控制。

岛津应用云

