

LC-MS/MS 测定食品中 22 种非法添加物

LCMSMS-558

摘要： 本文使用岛津三重四极杆液相色谱质谱联用仪 (LCMS-8050) 开发了饮料等食品中 22 种非法添加物的检测方法。实验结果表明，在 5-100 ng/mL 浓度范围内，方法线性良好，线性相关系数在 0.9973-0.9999 之间。曲线各标点准确度在 86.9-113.7% 之间。10 ng/mL 标准溶液连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.02-0.07% 和 1.31-4.62% 之间，方法精密度良好。0.25 µg/mL、1 µg/mL 和 5 µg/mL 三个不同浓度加标回收率在 86.3-105.8% 之间，平行三份样品的相对标准偏差 (RSD%) 在 1.1-4.6% 之间。该方法简单、方便、高效，适用于饮料等食品中 22 种非法添加物的检测。

关键词： LCMS-8050 食品 非法添加物

现阶段，市场中声称有辅助降血糖、降血脂等功能的食品及保健食品琳琅满目，越来越多的消费者也开始食用这些食品以改善身体状况。某些商家由于利益驱使，选择在食品中添加违禁药物来达到提高其产品功能性的目的，这种行为违反了《中华人民共和国食品安全法》，会给人民群众的身体健康带来很大的安全隐患。因此对食品中非法添加物质进行快速准确地检测有着重要的意义。

目前，保健食品中非法添加物的研究比较常见，但饮料、茶叶、酒等普通食品没有引起足够的重视。本文采用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050，建立了饮料中 22 种非法添加物的分析方法，供相关检测人员参考，为国家食品质量标准的提高提供依据。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验使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-20A _{5R}
输液泵：LC-30AD×2	自动进样器：SIL-30ACMP
柱温箱：CTO-30A	色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.99

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：RRHD SB-C18 (100 mm × 2.1 mm I.D., 1.8 µm)

流动相：A 相 -0.1% 甲酸水；B 相 - 乙腈

流速：0.3 mL/min

柱温：40°C

进样器温度：15°C

进样量：2 µL

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 5%，洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.00	Pumps	Pump B Conc.	5
17.00	Pumps	Pump B Conc.	98
24.00	Pumps	Pump B Conc.	98
24.10	Pumps	Pump B Conc.	5
29.00	Controller	Stop	

LCMS-8050 质谱条件:

离子源: ESI, 正、负离子模式同时采集

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 10.0 L/min

加热气: 空气 10.0 L/min

DL 管温度: 300°C

加热模块温度: 400°C

接口温度: 350°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

MRM 参数: 见表 2

表 2 MRM 参数

No.	名称	CAS	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	维达列汀	274901-16-5	304.4	154.3*	-12.0	-17.0	-15.0
				97.3	-12.0	-30.0	-18.0
2	罗格列酮	122320-73-4	358.0	135.3*	-24.0	-26.0	-26.0
				119.3	-24.0	-48.0	-22.0
3	西他列汀	486460-32-6	407.9	235.3*	-28.0	-18.0	-24.0
				193.3	-28.0	-26.0	-20.0
4	吡格列酮	111025-46-8	357.1	134.3*	-24.0	-27.0	-26.0
				119.3	-24.0	-44.0	-22.0
5	格列吡嗪	29096-61-9	445.8	103.2*	-34.0	-42.0	-18.0
				167.2	-34.0	-29.0	-16.0
6	甲苯磺丁脲	64-77-7	271.3	91.2*	-20.0	-29.0	-18.0
				74.3	-20.0	-14.0	-14.0
7	达格列净	461432-26-8	426.9	249.4*	-16.0	-14.0	-16.0
				191.3	-16.0	-25.0	-20.0
8	卡格列净	842133-18-0	461.9	191.3*	-16.0	-35.0	-12.0
				147.4	-17.0	-34.0	-29.0
9	妥拉磺脲	1156-19-0	311.9	115.4*	-16.0	-17.0	-22.0
				91.2	-16.0	-32.0	-16.0
10	瑞格列奈	135062-02-1	453.3	230.5*	-17.0	-29.0	-15.0
				86.3	-17.0	-26.0	-16.0
11	格列齐特	21187-98-4	323.9	127.3*	-22.0	-19.0	-12.0
				110.3	-22.0	-22.0	-22.0
12	格列波脲	26944-48-9	366.8	152.3*	-14.0	-21.0	-30.0
				170.4	-14.0	-19.0	-32.0
13	格列本脲	10238-21-8	493.9	169.2*	-18.0	-35.0	-17.0
				369.4	-18.0	-15.0	-17.0
14	那格列奈	105816-04-4	317.9	166.3*	-12.0	-13.0	-10.0
				120.3	-16.0	-23.0	-24.0
15	格列美脲	93479-97-1	490.9	126.3*	-19.0	-26.0	-22.0
				352.5	-25.0	-15.0	-16.0
16	曲格列酮	97322-87-7	441.8	165.3*	-13.0	-24.0	-16.0
				219.4	-16.0	-13.0	-23.0

17	格列喹酮	33342-05-1	528.0	403.5*	-36.0	-14.0	-19.0
				386.5	-36.0	-23.0	-27.0
18	莫格他唑	331741-94-7	517.3	186.3*	-20.0	-25.0	-12.0
				292.4	-20.0	-16.0	-19.0
19	GW501516	317318-70-0	454.1	257.4*	-17.0	-29.0	-17.0
				188.3	-30.0	-55.0	-15.0
20	氯磺丙脲	94-20-2	275.1	190.3*	30.0	18.0	20.0
				126.2	30.0	26.0	24.0
21	醋磺己脲	968-81-0	323.4	134.3*	16.0	28.0	25.0
				198.3	16.0	19.0	13.0
22	环格列酮	74772-77-3	332.5	289.5*	17.0	19.0	14.0
				150.2	16.0	35.0	15.0

注：* 表示定量离子

1.3 标准品溶液制备

混合标准储备液：精密称取表 2 中 22 种非法添加物标准品各 5 mg，用甲醇定容至 100 mL 容量瓶中，制得 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准储备液。

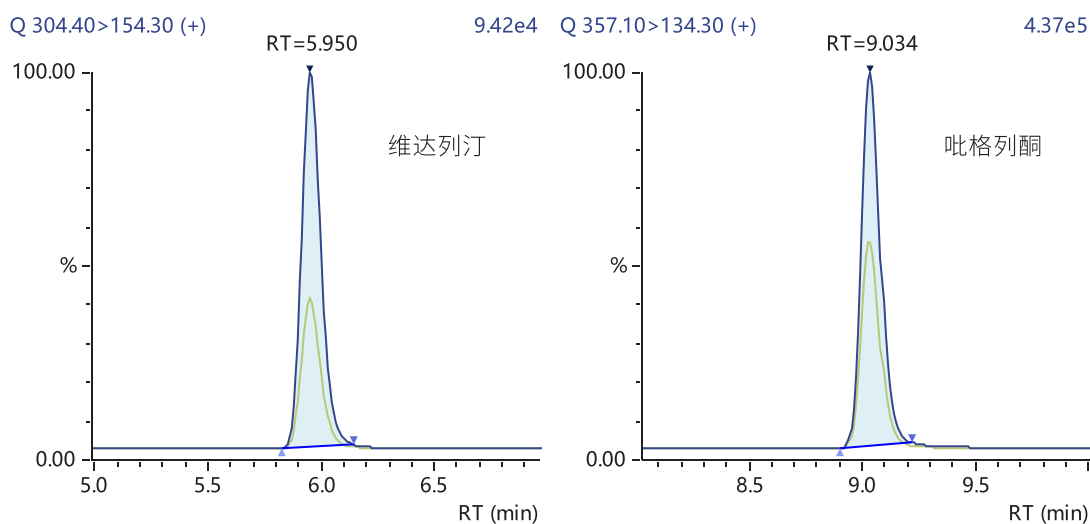
混合标准系列工作溶液：从上述储备液中移取适量，用甲醇配制成 5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL 标准系列工作溶液。

1.4 样品前处理

准确称取 1 mL 试样至 50 mL 离心管中，加入甲醇 45 mL，涡旋混匀 2 分钟，超声处理 20 分钟，取出，放冷，用甲醇定容至 50 mL，以 10000 转 / 分的速率离心 10 分钟，将上清液过 0.22 μm 滤膜过滤，取滤液上机。

结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图



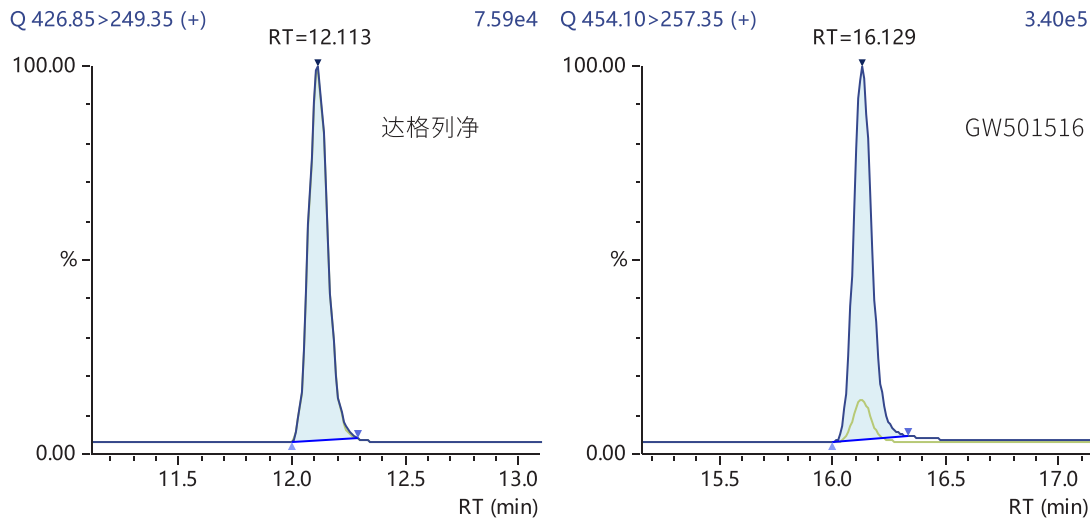


图 1 部分标准品溶液 (5 ng/mL) MRM 色谱图

2.2 线性范围

将 1.3 中制备的 5、10、20、50、100 ng/mL 标准系列工作溶液，取 2 μ L 进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，使用外标法拟合工作曲线。标准曲线见图 2。各浓度点线性回归的准确度、判定系数 R^2 等结果见表 3。

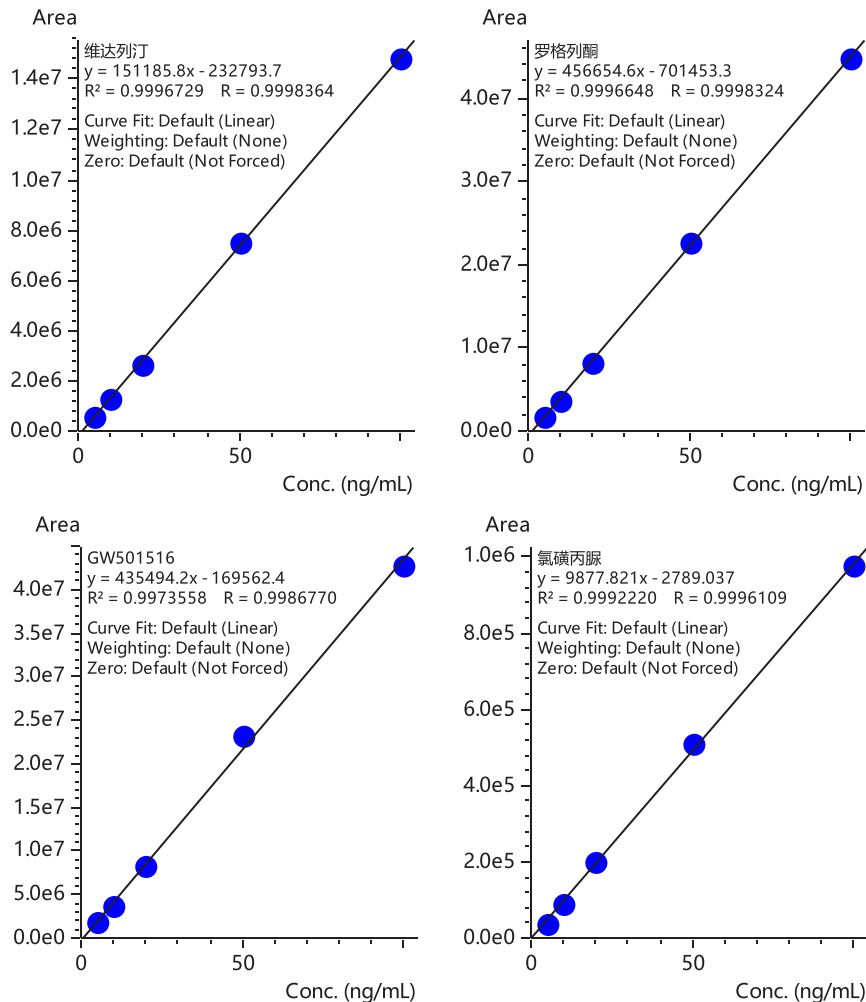


图 2 部分化合物工作曲线

表 3 校准曲线信息

化合物	线性范围 (ng/mL)	准确度 (%)	判定系数 R2
维达列汀	5-100	96.0-104.7	0.9997
罗格列酮	5-100	95.9-103.4	0.9997
西他列汀	5-100	95.8-103.3	0.9996
吡格列酮	5-100	96.4-112.2	0.9999
格列吡嗪	5-100	89.7-109.5	0.9978
甲苯磺丁脲	5-100	90.5-105.2	0.9977
达格列净	5-100	87.2-110.0	0.9973
卡格列净	5-100	94.7-101.3	0.9998
妥拉磺脲	5-100	91.2-103.8	0.9992
瑞格列奈	5-100	93.8-113.7	0.9997
格列齐特	5-100	86.9-104.7	0.9988
格列波脲	5-100	94.8-104.0	0.9985
格列本脲	5-100	91.2-103.9	0.9975
那格列奈	5-100	92.1-105.0	0.9980
格列美脲	5-100	94.5-110.2	0.9982
曲格列酮	5-100	89.3-107.1	0.9973
格列喹酮	5-100	90.8-105.3	0.9973
莫格他唑	5-100	98.4-101.9	0.9999
GW501516	5-100	87.5-106.8	0.9975
氯磺丙脲	5-100	97.0-103.0	0.9992
醋磺己脲	5-100	95.3-104.3	0.9982
环格列酮	5-100	90.8-111.0	0.9999

2.3 重复性考察

10 ng/mL 浓度对照品溶液, 连续进样 6 次, 考察保留时间和峰面积的重复性, 结果如下表 4 所示。保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.02-0.07% 和 1.31-4.62% 之间, 方法精密度良好。

表 4 10 ng/mL 标准溶液连续 6 针重复性结果

No.	化合物名称	RSD% (10 ng/mL)	
		R.T.	Area
1	维达列汀	0.07	1.98
2	罗格列酮	0.04	2.03
3	西他列汀	0.04	3.25
4	吡格列酮	0.04	1.58
5	格列吡嗪	0.03	4.62
6	甲苯磺丁脲	0.03	3.13
7	达格列净	0.03	2.22
8	卡格列净	0.03	4.18
9	妥拉磺脲	0.03	3.04
10	瑞格列奈	0.03	2.27
11	格列齐特	0.03	1.74

12	格列波脲	0.03	4.20
13	格列本脲	0.02	2.93
14	那格列奈	0.02	3.79
15	格列美脲	0.03	4.10
16	曲格列酮	0.02	1.31
17	格列喹酮	0.03	2.15
18	莫格他唑	0.02	1.53
19	GW501516	0.02	3.49
20	氯磺丙脲	0.04	1.73
21	醋磺己脲	0.03	2.32
22	环格列酮	0.02	3.33

2.4 加标回收率及重复性考察

按照 1.4 前处理方法，对饮料样品进行低、中、高三个浓度水平加标回收率考察。每个浓度平行制备三份样品，进行重复性考察。低、中、高三个加标浓度分别为 0.25 $\mu\text{g/mL}$ 、1 $\mu\text{g/mL}$ 和 5 $\mu\text{g/mL}$ 。三水平加标回收率及重复性结果见表 5。

表 5 三浓度水平加标回收率及重复性计算结果 (n=3)

名称	0.25 $\mu\text{g/mL}$		1 $\mu\text{g/mL}$		5 $\mu\text{g/mL}$	
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
维达列汀	93.7	2.7	96.0	2.2	92.1	3.2
罗格列酮	94.9	3.4	92.3	3.5	95.6	2.9
西他列汀	97.0	2.5	93.7	1.8	92.3	3.7
吡格列酮	97.7	2.5	91.2	3.3	104.4	3.8
格列吡嗪	88.5	2.7	92.6	1.6	94.4	2.0
甲苯磺丁脲	90.7	3.6	98.5	3.4	102.3	3.1
达格列净	87.4	4.1	93.2	4.3	92.0	3.6
卡格列净	93.8	2.2	95.6	4.1	94.2	3.9
妥拉磺脲	95.3	2.8	99.6	2.9	103.4	2.4
瑞格列奈	98.5	4.2	94.1	3.3	95.7	3.8
格列齐特	94.0	1.3	92.3	2.4	89.7	2.6
格列波脲	89.4	4.4	91.5	2.0	93.3	1.9
格列本脲	90.7	3.8	93.5	4.6	94.0	3.4
那格列奈	96.4	2.1	95.3	2.4	95.6	3.2
格列美脲	87.6	1.1	94.2	3.5	92.3	4.0
曲格列酮	97.1	2.2	104.6	1.4	103.2	3.3
格列喹酮	94.5	3.7	95.9	2.5	99.2	2.9
莫格他唑	86.3	3.2	90.5	2.7	92.0	4.1
GW501516	94.4	1.9	92.7	1.8	92.9	2.3
氯磺丙脲	87.2	3.3	93.9	4.6	90.4	3.2
醋磺己脲	98.5	2.5	103.6	3.0	105.8	4.1
环格列酮	92.7	3.6	95.0	1.4	96.2	3.4

■ 结论

本文利用岛津 LCMS-8050 三重四级杆液质联用仪定量测定了饮料中 22 种非法添加物。实验结果表明，在 5-100 ng/mL 浓度范围内，方法线性良好，线性判定系数在 0.9973-0.9999 之间。曲线各标点准确度在 86.9-113.7% 之间。10 ng/mL 标准溶液连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.02-0.07% 和 1.31-4.62% 之间，方法精密度良好。0.25 $\mu\text{g/mL}$ 、1 $\mu\text{g/mL}$ 和 5 $\mu\text{g/mL}$ 三个不同浓度加标回收率在 86.3-105.8% 之间，平行三份样品的相对标准偏差 (RSD%) 在 1.1-4.6% 之间。该方法灵敏，准确，稳定性好，回收率高，抗假阳性能力强，适用于饮料等食品中 22 种非法添加物的检测。

岛津应用云

