

# LC-MS/MS 法测定植物源性食品中辣椒素类物质的含量

LCMSMS-747

**摘要：**本文利用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了植物源性食品中辣椒素类物质含量的分析检测方法。该方法可以将目标物与其他杂质组分的色谱峰实现良好的分离效果；在 1.0~100.0 ng/mL 的浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好；含辣椒素类食品样品的综合加标回收率在 87.9%~93.2% 之间；辣椒素类物质的检出限（LOD）为 0.3 ng/mL，定量限（LOQ）为 1.0 ng/mL，均满足《植物源产品中辣椒素类物质的测定 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》标准的要求。该方法具备操作简捷、灵敏度高、分析速度快，可以满足多种植物源性辣椒产品中辣椒素类物质的定性定量分析。

**关键词：**三重四极杆液质联用仪 植物 辣椒素

## 技术特点：

- ❖ 该方法可将目标物与其他杂质组分实现良好的分离效果。
- ❖ 通过优化质谱参数，提高了检测方法的灵敏度。

在食用辣椒果实中产生辣味的物质称为天然辣椒素，天然辣椒素由 14 种辣椒素类化合物组成，其中主要成分为辣椒碱（素）和二氢辣椒碱（素）。合成辣椒碱（素），是一种含香草酰胺的合成生物碱，也同样具有着强烈的辛辣味和刺激性。天然辣椒碱（素）是强烈镇痛剂，具有长效而强烈的镇痛作用，在医疗中天然辣椒碱可制成镇痛针剂代替吗啡、阿司匹林等，对牙痛、肌肉痛、风湿引发的酸痛都有较好的效果，对神经痛也有明显疗效。天然辣椒碱也可制成戒毒针剂，是目前戒毒药物中药效良好而又无依赖性的替代药品。而合成辣椒碱（素）除了具有比较辛辣的气味外，其余性质与天然辣椒素完全不同。

在食品工业中，天然辣椒素与合成辣椒素也具有着不同的营养价值，因此随着天然辣椒素价格的上涨，价格低廉的合成辣椒素就成为了替代品流入市场。国家市场监督管理总局对辣椒素类物质逐渐关注，2021 年 8 月 20 日，由国家市场监督管理总局与国家标准化委员会联合发布了 GB/T 40348—2021《植物源产品中辣椒素类物质的测定 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》的检测方法，2022 年 3 月 1 日实施。

本文参照该标准，使用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了植物源产品中辣椒素类物质的含量测定方法，供相关人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器配置

岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质联用系统。具体配置为：

系统控制器：	CBM-40	柱温箱：	CTO-40C
输液泵：	LC-40B X3×2	自动进样器：	SIL-40C X3
色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.113	检测器：	LCMS-8050

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack GISS C18 色谱柱（2.1 mm I.D.×100 mm L，1.9 μm，岛津（上海）实验器材有限公司 P/N：227-30048-02）

流动相：A相 0.1% 甲酸水溶液，B相 甲醇

流速：0.2 mL/min

进样量：2  $\mu$ L

柱温：40°C

洗脱方式：梯度洗脱

初始浓度：A相初始浓度为 45%，B相初始浓度为 55%，详见表 1

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
5	泵	B.Conc	70
15	泵	B.Conc	80
18	泵	B.Conc	99
20	泵	B.Conc	99
20.1	泵	B.Conc	55
25	控制器	Stop	

质谱条件

离子源：ESI (+)

接口电压：4.5 kV

雾化气流速：3 L/min

加热模：400°C  
块温度

加热气流速：10.0 L/min

DL 温度：250°C

接口温度：300°C

干燥气流速：10.0 L/min

扫描模式：多反应监测 (MRM)

MRM 参数：详见表 2

表 2 MRM 参数

序号	中文名	英文名	CAS#	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	辣椒素	Capsaicinoids	404-86-4	306.1	137.2*	-19	-25	-19
					122.3	-24	-40	-21
2	二氢辣椒素	Dihydrocapsaicin	19408-84-5	308.2	137.3*	-23	-20	-21
					122.2	-14	-37	-21
3	合成辣椒素	Synthetic capsaicin	2444-46-4	294.2	137.1*	-20	-25	-20
					122.2	-22	-35	-21

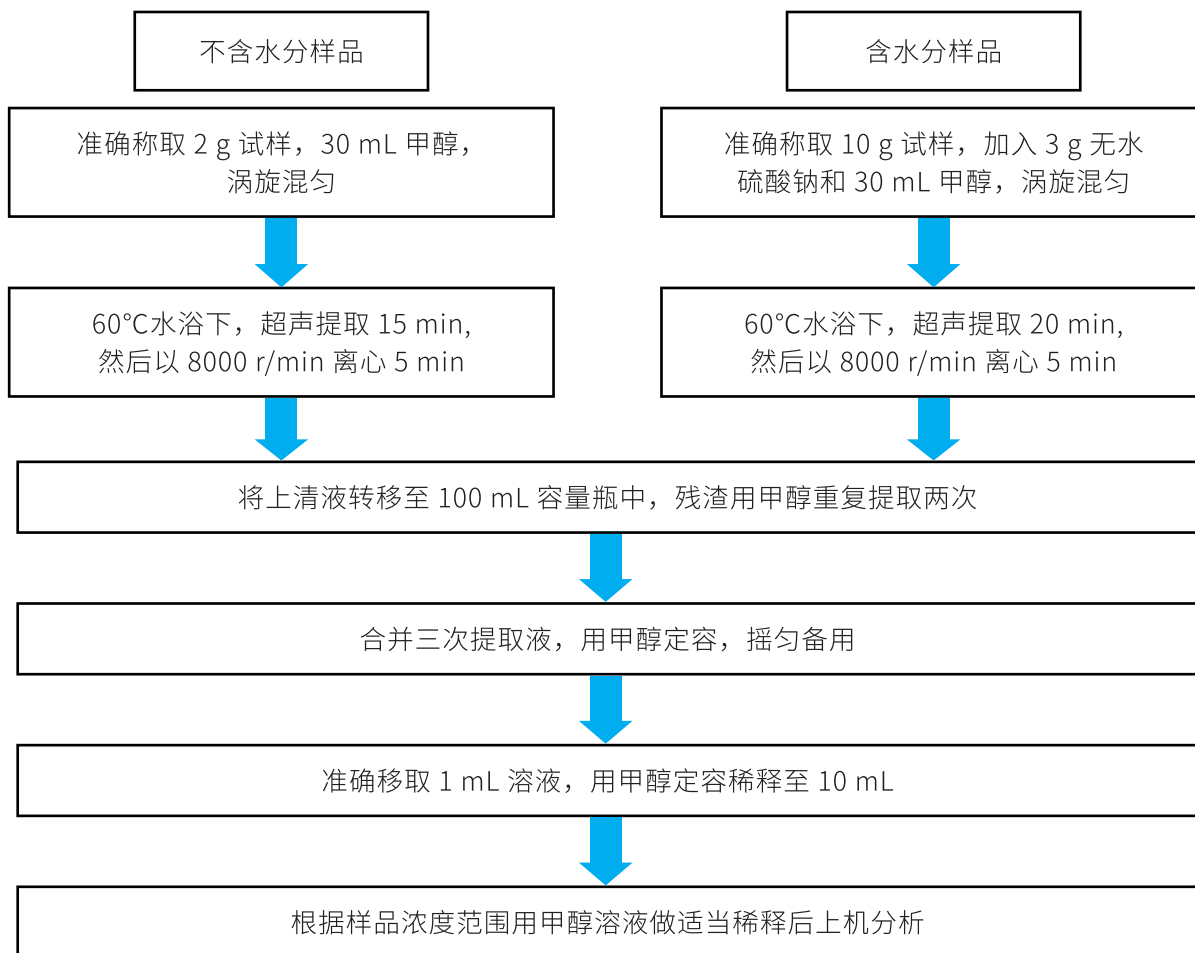
注：\* 表示定量离子

### 1.3 标准溶液配置

使用甲醇溶液将辣椒类成分的混合母液进行逐级稀释，得到浓度分别为 1.0 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL 的标准工作溶液，待上机分析。

### 1.4 样品前处理方法

参照 GB/T 40348—2021《植物源产品中辣椒素类物质的测定 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》标准。



## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准溶液 MRM 色谱图

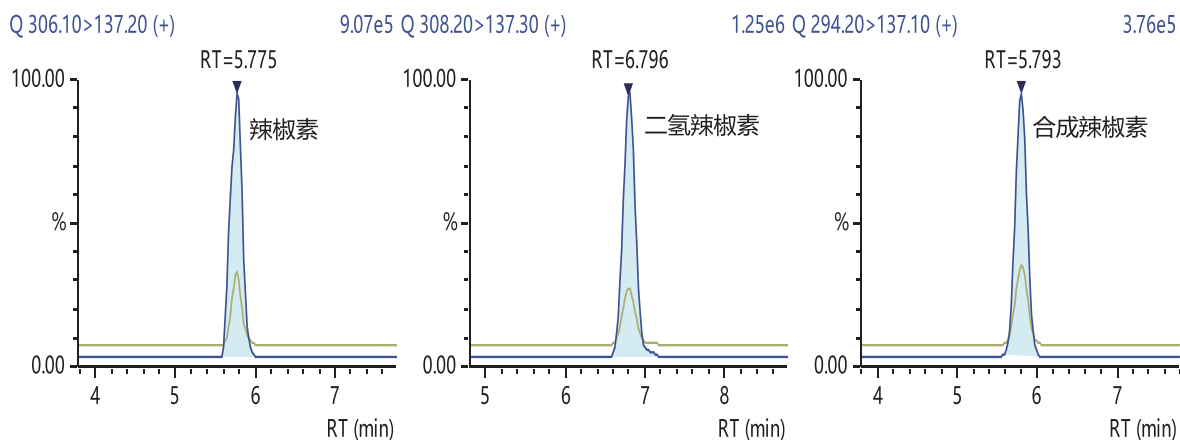


图2 辣椒素类物质的MRM谱图

## 2.2 线性范围

将辣椒素类物质按照 1.3 配制标准工作溶液，再以目标物浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，以外标法绘制各个辣椒素类物质的校准曲线，如图 3 所示，标准曲线线性关系良好，相关系数 R 均大于 0.999，线性方程情况详见表 3。

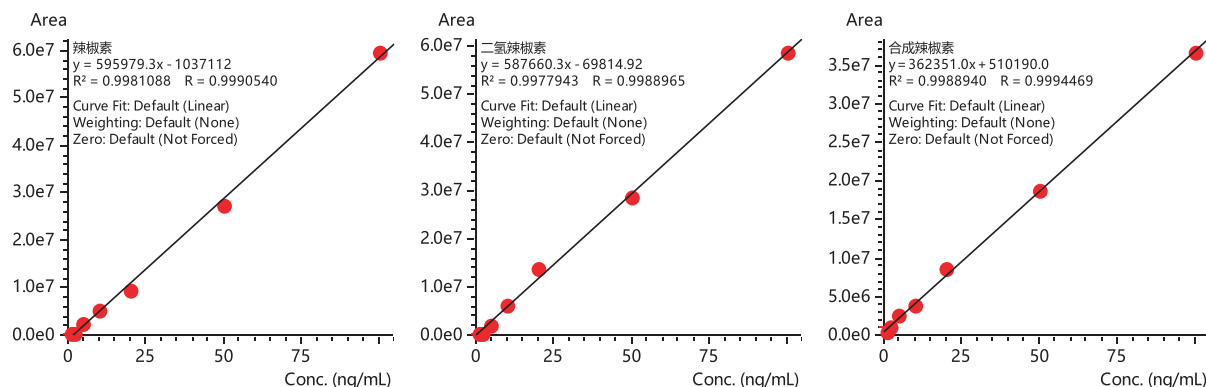


图 3 辣椒素类物质的校准曲线图

表 3 辣椒素类物质的校准曲线参数

序号	化合物名称	校准曲线	线性范围 (ng/mL)	相关系数 R	精确度 (%)
1	辣椒素	$Y = 595979.3X - 1037112.0$	1~100	0.9991	88.4~103.7
2	二氢辣椒素	$Y = 587660.3X - 69814.9$	1~100	0.9989	87.1~102.3
3	合成辣椒素	$Y = 362351.0X + 510190.0$	1~100	0.9994	89.1~104.5

## 2.3 精密度实验

取低、中、高三个浓度的标准溶液，连续进样 6 次，仪器精密度实验考察结果详见表 4。该结果表明，各物质保留时间的 RSD% 在 0.23%~0.68% 的范围，各物质峰面积的 RSD% 在 1.93%~3.98% 的范围，以上数据表明仪器的精密度良好。

表 4 精密度实验测试结果 (n=6)

序号	化合物名称	RSD% (5 ng/mL)		RSD% (10 ng/mL)		RSD% (50 ng/mL)	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	辣椒素	0.68	3.61	0.42	2.72	0.64	3.98
2	二氢辣椒素	0.52	2.34	0.38	3.20	0.61	1.94
3	合成辣椒素	0.32	2.89	0.23	1.93	0.52	2.48

## 2.4 样品加标回收率实验

取食品样品，按照 1.4 步骤制备样品和样品加标，在低、中、高三个加标浓度的水平下，进行回收率实验，结果详见表 5，各样品平行测定 2 次。该测定结果显示，样品 1 (含水) 的低、中、高三个浓度梯度的加标回收率在 88.6%~92.3% 之间，样品 2 (不含水) 的低、中、高三个浓度梯度的加标回收率分别在 87.9%~93.2% 之间，均满足该检测方法的条件要求。

表 5 样品及加标回收率实验结果

序号	化合物	样品 1 (含水) ( $\mu\text{g/g}$ )	样品 1 加标回收率 (%)			样品 2 (不含水) ( $\mu\text{g/g}$ )	样品 2 加标回收率 (%)		
			0.5 $\mu\text{g/g}$	1.0 $\mu\text{g/g}$	5.0 $\mu\text{g/g}$		2.5 $\mu\text{g/g}$	5.0 $\mu\text{g/g}$	25 $\mu\text{g/g}$
1	辣椒素	0.55	92.3	89.7	88.9	3.48	87.9	90.7	93.2
2	二氢辣椒素	0.18	88.6	90.5	89.9	1.50	90.4	91.3	92.7
3	合成辣椒素	0.13	90.4	92.3	92.1	0.59	91.2	89.6	91.4

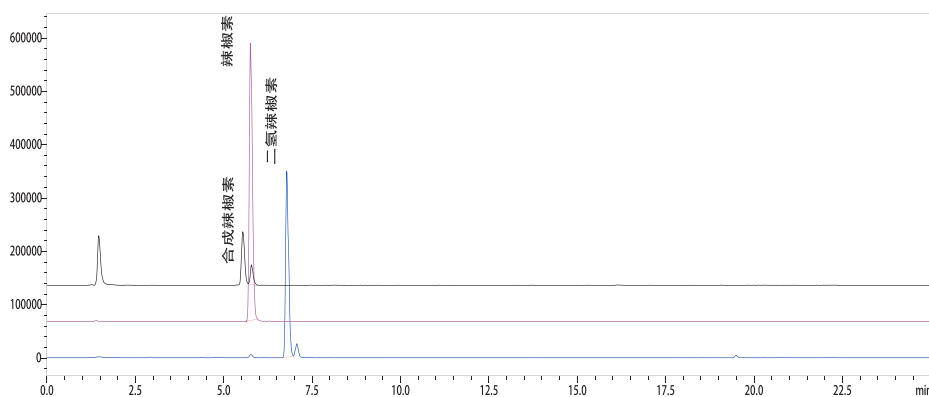


图 4 样品 1 的色谱图

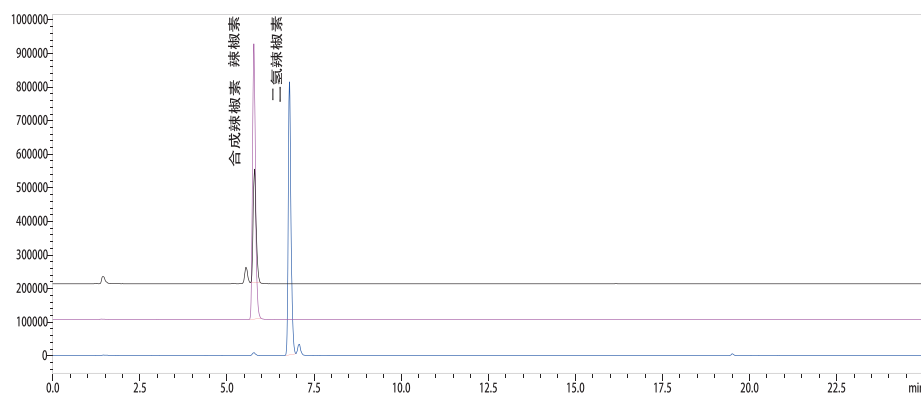


图 5 样品 1 加标 (1.0  $\mu\text{g/g}$ ) 的色谱图

## 2.5 灵敏度实验

将最低浓度为 1.0 ng/mL 的辣椒素混合标准溶液，按 1.2 中的分析条件进行上机实测。辣椒素类成分的实测检出限和定量限情况详见表 6。在上述条件下，辣椒素类物质的 LOD 为 0.3 ng/mL，LOQ 为 1.0 ng/mL，实测结果表明仪器灵敏度良好，满足 GB/T 40348—2021《植物源产品中辣椒素类物质的测定 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》标准中测定低限的要求。

表 6 检出限和定量限

序号	化合物名称	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
1	辣椒素	0.3	1.0
2	二氢辣椒素	0.3	1.0
3	合成辣椒素	0.3	1.0

## ■ 结论

本实验使用岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质联用仪，参照 GB/T 40348—2021《植物源产品中辣椒素类物质的测定 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》标准，建立了植物源性食品中辣椒素类物质含量的分析检测方法。该检测方法中辣椒素类各个物质在 1.0~100.0 ng/mL 的范围内线性良好，相关系数 R 均大于 0.999；精密度实验中，辣椒素类各个物质保留时间的 RSD 在 0.23%~0.68% 的范围，峰面积的 RSD 在 1.93%~3.98% 的范围，仪器精密度良好；在食品样品加标的情况下（含水样加标量分别为：0.5  $\mu\text{g/g}$ 、1.0  $\mu\text{g/g}$  和 5.0  $\mu\text{g/g}$ ；不含水样加标量分别为：2.5  $\mu\text{g/g}$ 、5.0  $\mu\text{g/g}$  和 25  $\mu\text{g/g}$ ），样品的综合加标回收率分布在 87.9%~93.2% 的范围之间；各辣椒素类物质的 LOD 为 0.3 ng/mL，LOQ 为 1.0 ng/mL，（含水样 LOQ 为 0.1  $\mu\text{g/g}$ ；不含水样 LOQ 为 0.5  $\mu\text{g/g}$ ），实测结果表明该方法能满足 GB/T 40348—2021《植物源产品中辣椒素类物质的测定 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》的需求，也适用于多种相关行业的质量控制及分析检验工作。

岛津应用云

