

用 MALDI-8030 双极性台式 MALDI-TOF 质谱仪对甜品 / 糖果中的磺化偶氮色素进行负离子模式检测

S.Salivo

使用者益处

- ◆ 在经济实惠的台式 MALDI-TOF 上简单轻松地分析磺化偶氮色素
- ◆ 负离子模式下具有良好分辨率和精度的高质量谱图
- ◆ 用于检测食品中受监管的着色剂的工作流程

简介






合成着色剂是一种广泛应用于食品、药品和化妆品生产的添加剂。在食品中，着色剂用于：i) 使食品更具吸引力和开胃性；ii) 提供或增强已经存在的颜色；iii) 纠正颜色的自然变化。其中，磺化偶氮染料以其稳定性好、水溶性好、成本低而受到人们的青睐。

着色剂在其安全性和对人类健康的不利影响方面受到世界各地不同机构的严格监管。例如，在美国，FDA 负责批准用于食品、药品和化妆品的着色剂，而在欧洲，着色剂受欧洲食品安全局的监管。

在各种获批准的食品着色剂中，经科学研究发现有一些可能与儿童的注意力缺陷多动障碍 (ADHD) 有关：日落黄 FCF (E110)，柠檬黄 (E102) 和阿洛拉红 AC (E129)。虽然这些染料在欧盟尚未被完全禁止，但食品制造商被要求在含有相关染料的产品上贴上警告标签。

这里，我们展示了双极性 MALDI-8030 台式线性 MALDI-TOF 质谱仪检测已知含有这些着色剂的甜品 / 糖果中磺化偶氮着色剂的存在的能力 (表 1)。通过离子对萃取^[1]选择性地提取染料，并在负离子模式下进行分析 (图 1)。

表 1 本研究中所使用的商业糖果中所报告的着色剂成分表

通用名称	E 编号 ^b	状态	颜色
日落黄 FCF (FD&C ^a 黄 6)	E110	欧盟警告标签 经美国批准	
柠檬黄 (FD&C 黄 5)	E102	欧盟警告标签 经美国批准	
阿洛拉红 AC (FD&C 红 40)	E129	欧盟警告标签 经美国批准	
亮蓝 FCF (FD&C 蓝 1)	E133	经欧盟和美国批准	
靛蓝胭脂红 (FD&C 蓝 2)	E132	经欧盟和美国批准	

a: FDA (美国) 批准用于食品、药品和化妆品。

b: 欧洲食品安全局批准用于食品。

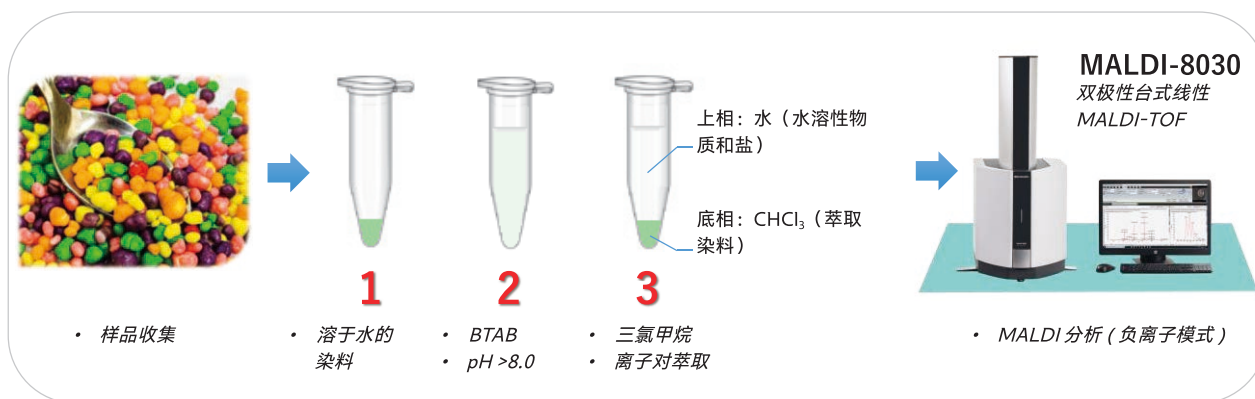


图 1 市售甜品 / 糖果中磺化偶氮着色剂检测的样品制备和分析流程

■ 测量条件和样品

美国市售糖果的样品是在英国当地的一家超市购买的。以下磺化偶氮染料标准品购自默克生命科学公司：日落黄 FCF（染料含量 90%）、阿洛拉红 AC（染料含量 80%）、柠檬黄（染料含量 ≥85%）、亮蓝 FCF。用于离子对萃取的试剂为：苄基三丁基溴化铵 (BTAB) 10mM^[1]，pH 调节用氢氧化钠 (NaOH) 1M。在 1:1 水 / 甲醇中以 1 mg/mL 制备染料标准品的单独原液。

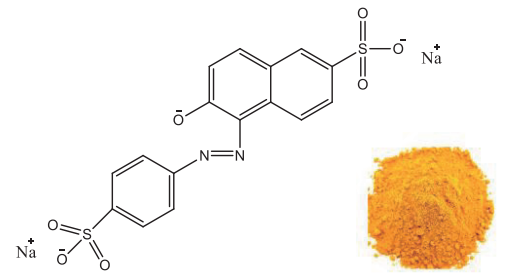
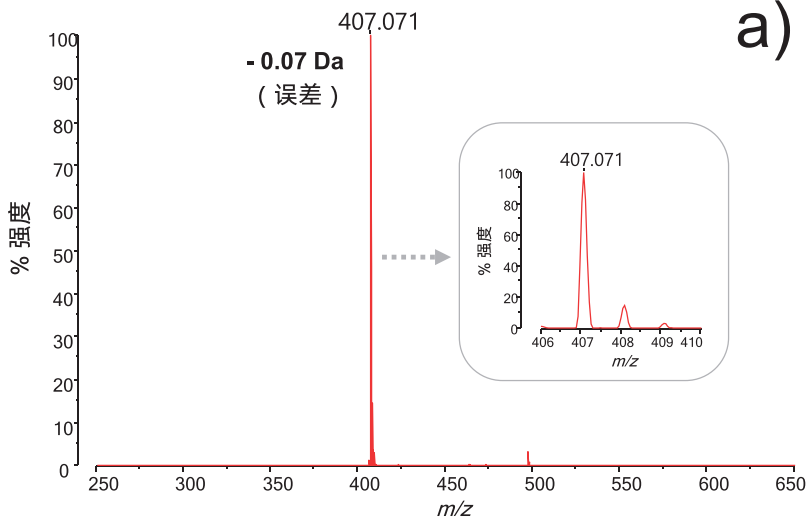
样品制备流程如图 1 所示。首先使用染料标准对离子对提取方法进行了优化和验证。糖果中的染料通过涡旋溶解在水中，直到糖果的内核暴露出来（图 1，步骤 1）。每种彩色糖果分别萃取。将含有溶解染料的水溶液吸出并转移到微量离心管中，在微量离心管中加入 BTAB (10 mM)，并用 NaOH (1M) 将 pH 调节至 > 8.0（图 1，步骤 2）。然后加入氯仿，搅拌双相溶液，以促进磺化偶氮染料的离子对的形成，并随后在氯仿中提取（图 1，步骤 3）。离心后，弃去上部（水）相，回收含有萃取染料的底部（有机）相用于分析。

在 MALDI 分析中，样品用 9-氨基吡啶 (9-AA, 10 mg/mL 甲醇) 进行点样检测。所有分析都是在 MALDI-8030 负离子模式下进行。

■ 磺化偶氮染料（标准品）结果

图 2 显示了离子对萃取后磺化偶氮染料标准品获得的负离子模式 MALDI 谱图：日落黄 FCF (FD&C 黄 6, E110; 图 2a)；阿洛拉红 AC (FD&C 红 40, E129; 图 2b)；柠檬黄 (FD&C 黄 5, E102; 图 2c)；亮蓝 FCF (FD&C 蓝 1, E133; 图 2d)。检测到的 m/z 对应于作为离子对萃取的结果去除钠离子之后的完整分子。所有标准染料都成功地检测到质量精度良好的单同位素峰：

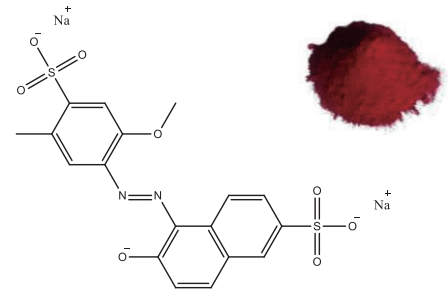
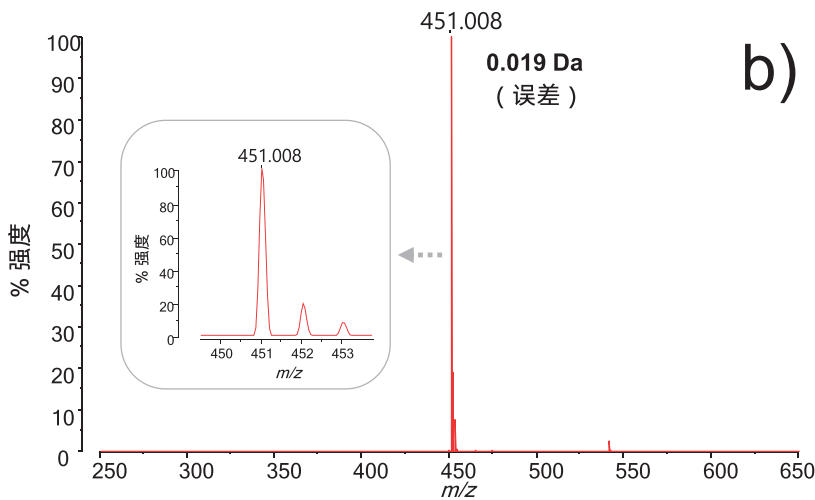
i) 日落黄 FCF (理论值 m/z 407.001; 实测值 m/z 407.071; -0.07 Da 误差)；ii) 阿洛拉红 AC (理论值 m/z 451.027; 实测值 m/z 451.008; 0.019 Da 误差)；iii) 柠檬黄 (理论值 m/z 466.997; 实测值 m/z 467.017; -0.02 Da 误差)；iv) 亮蓝 FCF (理论值 m/z 747.151; 实测值 m/z 747.152; -0.001 Da 误差)。



日落黄 FCF (FD&C 黄 6; E110)

$[M - H]^-$ m/z 407.001*

* 计算值 (Na⁺ 离子丢失)

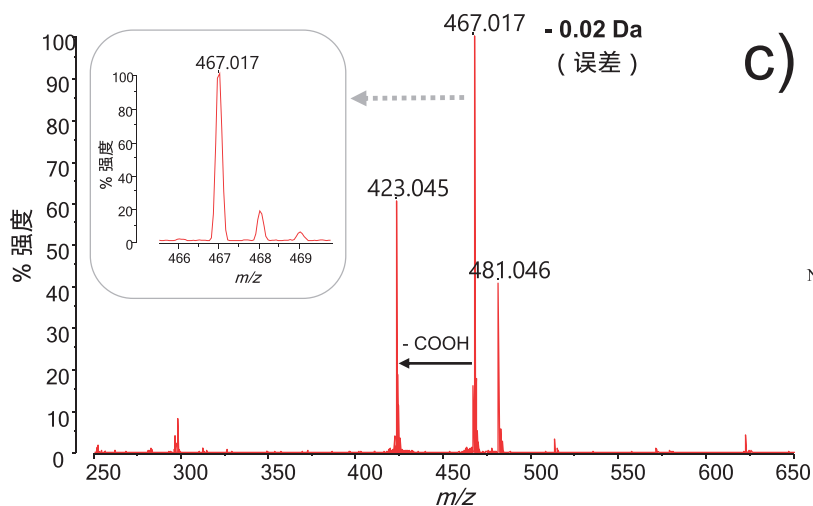


阿洛拉红 AC (FD&C 红 40; E129)

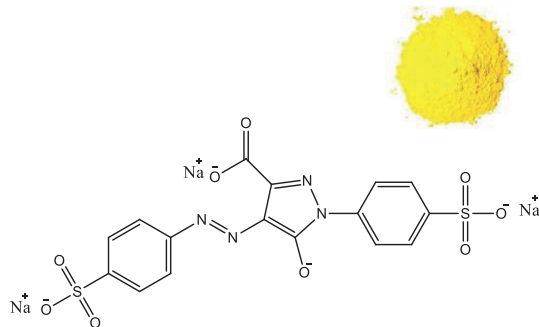
$[M - H]^-$ m/z 451.027*

* 计算值 (Na⁺ 离子丢失)

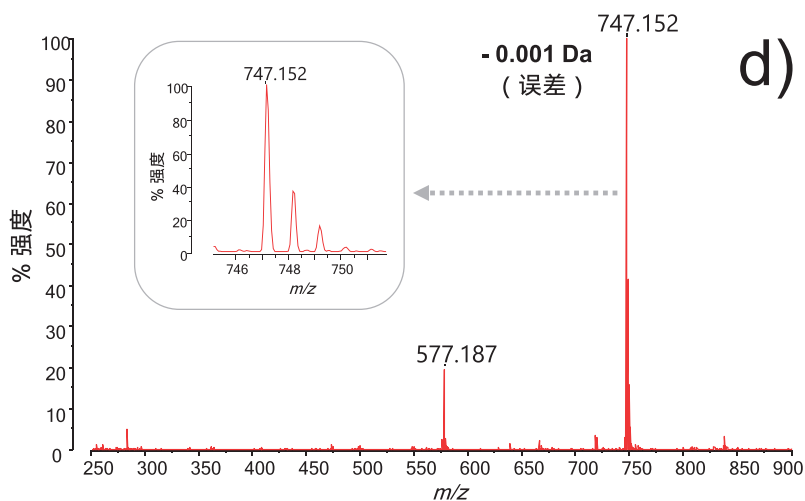
图 2 (接下页). 离子对萃取后标准磺化偶氮染料的负离子模式 MALDI 图谱。a) 日落黄 FCF (FD&C 黄 6; E110)；b) 阿洛拉红 AC (FD&C 红 40; E129)



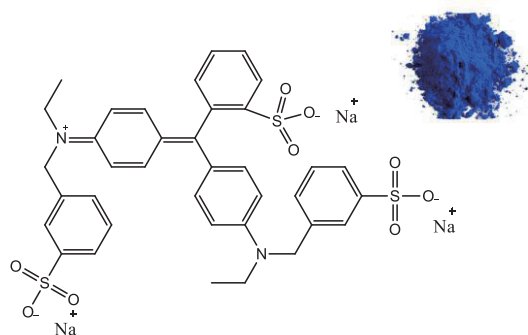
c)



柠檬黄 (FD&C 黄 5; E102)

 $[M - H]^-$ m/z 466.997** 计算值 (Na^+ 离子丢失)

d)



亮蓝 FCF (FD&C 蓝 1; E133)

 $[M - H]^-$ m/z 747.151** 计算值 (Na^+ 离子丢失)

图 2 (接上页). 离子对萃取后标准磺化偶氮染料的负离子模式 MALDI 图谱。c) 柠檬黄 (FD&C 黄 5; E102) ; d) 亮蓝 FCF (FD&C 蓝 1; E133) 。
计算了去除钠离子后分子的同位素峰的精确质量, 还提供了质量误差 (Da)。

■ 磺化偶氮染料 (糖果) 的研究结果

图 3 显示了从糖果中萃取的磺化偶氮染料获得的负离子模式 MALDI 图谱。每个糖果中发现的所有染料都与它的颜色一致: i) “橙色”糖果含有橙色日落黄色 FCF 染料 (FD&C 黄 6, E110); ii) “粉色”糖果含有红色阿洛拉红色 AC 染料 (FD&C

Red 40, E129); iii) “紫色”糖果含有亮蓝 FCF (FD&C 蓝 1, E133) 和靛蓝胭脂红 (FD&C 蓝 2; E132) 蓝色染料, 加上红色阿洛拉红 AC 染料 (FD&C Red 40, E129); iv) “黄色”糖果含有黄色柠檬黄染料 (FD&C 黄 5, E102); v) “绿色”糖果含有黄色柠檬黄 (FD&C 黄 5, E102) 和蓝色亮蓝 FCF (FD&C 蓝 1, E133) 染料的组合。

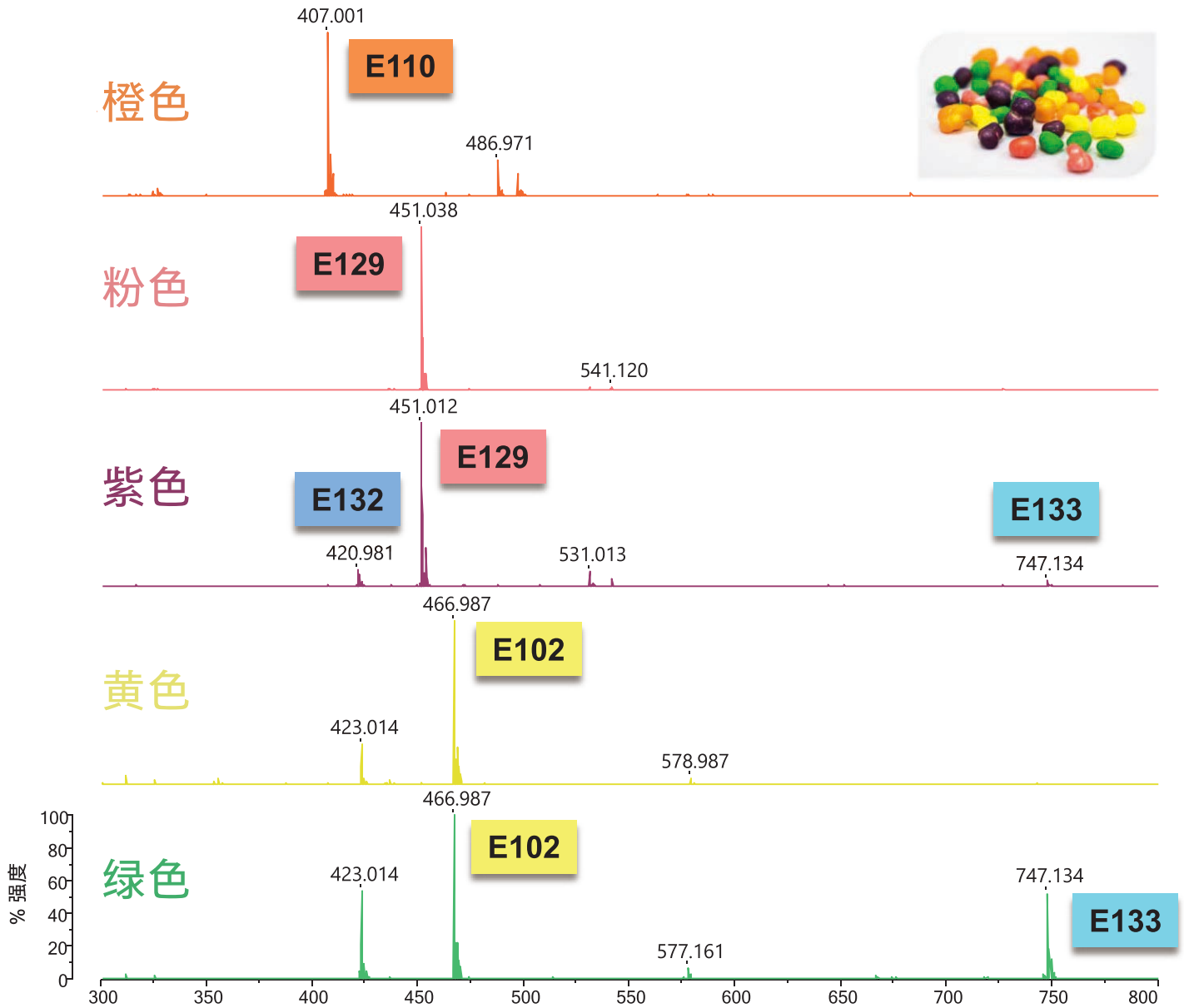


图3 从市售糖果中萃取的磺化偶氮染料的负离子模式 MALDI 图谱。用 MALDI 分析检测的染料成分与糖果的颜色一致

■ 结论

本应用展示了双极性 MALDI-8030 检测甜品 / 糖果中磺化偶氮着色剂的能力。

本文所提出的选择性萃取方法与负离子模式检测相结合，提供了一种简单、快速的方法来获得糖果产品中偶氮染料含量的定性信息，这些产品在食品工业中的安全使用受到严格的监管。

■ 参考文献

[1] Arroyo Negrete, M.A. 等人, Anal Bioanal Chem 411, 5833-5843 (2019 年)。

岛津应用云



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2019年09月