

基于超高效液相色谱-二极管阵列检测器/四极杆-飞行时间串联质谱的雪糕中糖精钠假阳性干扰物质鉴定

房艳^{1,2}, 张雅莉¹, 高俊海^{1,2}, 宋薇¹, 肖进进¹

(1. 谱尼测试集团股份有限公司, 北京 100095) (2. 谱尼测试集团北京科学技术研究院有限公司, 北京 100095)

摘要: 基于超高效液相色谱-二极管阵列检测器/四极杆-飞行时间串联质谱(UPLC-PDA/Q-TOF)技术, 采取高分辨质谱-非目标性数据采集-自动谱峰识别策略, 对按照国家卫生健康委员会发布的食品安全国家标准 GB 5009.28-2016 检测雪糕样品时的糖精钠假阳性干扰物质进行了鉴定。通过 UPLC-PDA 定位, MS^E 模式对样品进行质谱全信息在线采集, UNIFI 数据处理软件对干扰物进行综合分析, 推断该化合物的正负分子离子质荷比分别为 180.0626 和 178.0506, 通过进一步的结构解析, 推测该化合物可能为马尿酸; MSMS 模式使用标准物质对鉴定结果进行验证, 结果表明, 马尿酸与干扰物的保留时间偏差为 0.02 min, 分子离子和碎片离子质荷比均为 178.0509 和 134.0623, 具有相对一致的色谱行为和质谱行为, 即确定该干扰物为马尿酸。本研究为糖精钠检测和未知化合物定性研究提供了一定的理论基础和技术支撑, 对于乳制品企业产品质量控制具有重要意义。

关键词: 糖精钠; 干扰物质; 鉴定; 四极杆飞行时间串联质谱; 马尿酸

文章编号: 1673-9078(2020)03-260-266

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.3.034

False-positive Interfering Substance to the Measurement of Sodium Saccharin in Ice Cream Using UPLC-PDA/Q-TOF

FANG Yan^{1,2}, ZHANG Ya-li¹, GAO Jun-hai^{1,2}, SONG Wei¹, XIAO Jin-jin¹

(1. Pony Testing International Group Co. Ltd., Beijing 100095, China)

(2. Pony Testing International Group Beijing Science and Technology Research Institute, Beijing 100095, China)

Abstract: The false-positives to the detection of sodium saccharin in ice creams (according to the National Food Safety Standard GB 5009.28-2016 issued by the National Health Commission of the People's Republic of China) were examined, based on the ultra high performance liquid chromatography-photo diode array detector/quadrupole-time of flight tandem mass spectrometry (UPLC-PDA/Q-TOF) and the high resolution mass spectrometry-nontarget data acquisition-automatic spectrum peak identification strategy. It could be inferred that the positive and negative molecular ion mass-to-charge ratios of the interfering compound were 180.0626 and 178.0506 respectively, through UPLC-PDA positioning, MS^E mode for full-scale online acquisition of mass spectrometric samples, UNIFI data processing software comprehensive analysis of interferences; The compound was speculated to be hippuric acid based on further structural analysis. MSMS mode along with the standard substance were used to verify the identification results, and it was found that the variation in retention time between hippuric acid and the interfering substance was 0.02 min, with the same mass-to-charge ratios of molecular ions and fragment ions (178.0509 and 134.0623, respectively), and the same chromatographic and mass spectrometric behaviors. Thus, the interfering compound was identified as hippuric acid. This work provided certain theoretical foundation and technical support for the detection of sodium saccharin and the qualitative

引文格式:

房艳,张雅莉,高俊海,等.基于超高效液相色谱-二极管阵列检测器/四极杆-飞行时间串联质谱的雪糕中糖精钠假阳性干扰物质鉴定[J].现代食品科技,2020,36(3): 260-266

FANG Yan, ZHANG Ya-li, GAO Jun-hai, et al. False-positive interfering substance to the measurement of sodium saccharin in ice cream using UPLC-PDA/Q-TOF [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(3): 260-266

投稿日期: 2019-09-06

基金项目: 北京市工程实验室创新能力建设项目(京发改(审)[2017]184号)

作者简介: 房艳(1978-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品、环境、药品、新能源等相关产品及材料的分析化学研究

通讯作者: 宋薇(1968-), 女, 研究员, 研究方向: 环境、食品、药品、电子等领域的分析检测科学研究

study on unknown compounds, therefore, is of great significance for relevant dairy industries to control product quality.

Key words: sodium saccharin; interfering substance; identification; quadrupole-time of flight tandem mass spectrometry; hippuric acid

糖精钠(Sodium Saccharin), 化学名称为邻苯甲酰磺酰亚胺钠, 分子式为 $C_7H_4NNaO_3S$, 结构式如图 1 所示^[1]。因其甜度是蔗糖的 200~700 倍, 且具有用量少、性能稳定等特点, 近百年以来一直作为一种甜味剂而被广泛地应用于食品工业中, 但其安全性一直备受争议^[1-3]。因此, 各国都对糖精钠的使用范围和使用量进行了严格控制^[4], 以中华人民共和国国家卫生健康委员会发布的食品安全国家标准 GB 2760-2014 为例, 其中便规定了冷冻饮品、果酱、蜜饯凉果类产品中糖精钠的最大使用量分别为 0.15、0.2 和 1.0 g/kg^[5]。因此, 准确检测食品中糖精钠含量, 对保障食品安全、促进食品工业持续健康发展具有重要的作用和意义。

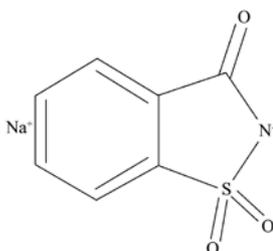


图 1 糖精钠结构式

Fig.1 The structural formula of sodium saccharin

目前, 通常采用高效液相色谱法检测糖精钠^[6-8], 但该方法易受食品复杂基质等因素影响而出现假阳性或定量偏高等现象。研究表明, 高效液相紫外和荧光检测器串联法^[7,8]、高效液相串联四级杆质谱法^[9-11]、离子色谱法^[12]等可有效排除干扰, 但鲜有研究开展干扰物的鉴定工作。本工作以按照中华人民共和国国家卫生健康委员会发布的食品安全国家标准 GB 5009.28-2016 (以下简称“GB 5009.28”)^[6]检测糖精钠假阳性的市售雪糕为样品, 利用超高效液相色谱-二极管阵列检测器/四极杆-飞行时间串联质谱(UPLC-PDA/Q-TOF)技术, 采用高分辨质谱-非目标性数据采集-自动谱峰识别策略, 综合分析干扰物质的色谱和质谱数据, 并通过结构解析, 对干扰物质进行鉴定, 最后利用标准物质对鉴定结果进行验证。本研究方法的建立对于食品生产企业产品质量控制和食品安全管理机构监管都具有促进作用。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Agilent series 1200 高效液相色谱仪(配备二极管

阵列检测器), 美国 Agilent 公司; Waters Xevo G2-XS QTOF/UPLC 系统(配备二极管阵列检测器), 美国 Waters 公司; MassLynx 软件(V4.1), 美国 Waters 公司; UNIFI 软件(V1.9.4), 美国 Waters 公司; Vortex-Genie 2 涡旋振荡器, 美国 Scientific Industries 公司; CT15RT 高速冷冻离心分离机, 中国上海天美生化仪器设备工程有限公司; Millipore-Q 超纯水净化仪, 美国 Millipore-Q 公司; AB135-S 分析天平, 感量 0.01 mg, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司; DZKW-4 恒温水浴锅, 北京中兴伟业仪器有限公司; KH-500E 超声清洗器, 中国昆山禾创超声仪器有限公司; 水相滤膜(醋酸纤维素, 0.22 μm), 天津博纳艾杰尔科技有限公司。

糖精钠标准品(国家标准物质编号 GBW(E)100008), 中国计量科学研究院; 马尿酸(CAS 495-69-2), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲醇(色谱纯, CAS 67-56-1), 美国 Fisher Scientific 公司; 甲醇(质谱纯, CAS 67-56-1), 美国 Honeywell International 公司; 亚铁氰化钾(分析纯, CAS 13943-58-3), 西陇科学股份有限公司; 乙酸锌(分析纯, CAS 5970-45-6), 西陇科学股份有限公司; 乙酸铵(分析纯, CAS 631-61-8), 西陇科学股份有限公司; 甲酸(分析纯, CAS 64-18-6), 西陇科学股份有限公司; 亮氨酸脑啡肽(分析纯, CAS 58822-25-6), 美国 Waters 公司; UPLC-PDA/Q-TOF 系统用水(质谱纯, CAS 7732-18-5), 美国 Honeywell International 公司; 除 UPLC-PDA/Q-TOF 系统用水之外的水皆为超纯水, 经 Millipore-Q 超纯水净化仪制备。

1.2 实验条件

1.2.1 HPLC-PDA 条件

色谱柱: InertSustain[®] C18 (250 mm \times 4.6 mm, 5 μm); 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积: 10 μL ; 流速: 1.0 mL/min; 流动相方式 A: 甲醇: 20 mM 乙酸铵溶液=5:95 (V/V), 等度洗脱 40 min; 流动相方式 B: 甲醇: 甲酸-乙酸铵溶液(2 mM 甲酸+20 mM 乙酸铵)=8:92 (V/V), 等度洗脱 20 min; 检测器: 二极管阵列检测器; 检测波长: 230 nm。

1.2.2 UPLC-PDA/Q-TOF 条件

1.2.2.1 液相部分

色谱柱: MS^E 采集模式时为 Acquity UPLC[®] BEH C18 (100 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm), MSMS 采集模式时为 Acquity UPLC[®] BEH C18 (50 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm);

柱温: 40 °C; 流动相: 甲醇: 10 mM 乙酸铵溶液=5:95 (V/V), 等度洗脱 5 min; 流速: 0.5 mL/min; 进样体积: 5 μ L; 检测器: 二极管阵列检测器; 检测波长: 230 nm。

1.2.2.2 质谱部分

(1) MS^E 采集模式

离子源温度: 120 °C; 脱溶剂气温度: 550 °C; 脱溶剂气流速: 1000 L/h; 锥孔气流速: 50 L/h; 毛细管电压: 2.5 kV; 锥孔电压: 40 eV; 离子源: ESI; 工作模式: 正离子模式和负离子模式; 扫描模式: 灵敏度模式; 扫描范围: m/z 100~1200; 扫描时间: 0.2 s; 碰撞能量: 低碰撞能量为 off, 高碰撞能量为 10~50 eV; 实时校正液: 亮氨酸脑啡肽, 正离子条件 m/z 556.2771, 负离子条件 m/z 554.2615。

UNIFI 软件参数设置: 高能量下响应阈值: 50, 低能量下响应阈值: 250; 精确质量偏差阈值: 3 mu; 可识别的化合物加合峰形式包括+H、+Na、+NH₄、-H 峰; 实时校正液: 亮氨酸脑啡肽, 正离子条件 m/z 556.2766, 负离子条件 m/z 554.2620。

(2) MSMS 采集模式

离子源温度: 120 °C; 脱溶剂气温度: 550 °C; 脱溶剂气流速: 1000 L/h; 锥孔气流速: 50 L/h; 毛细管电压: 2.5 kV; 锥孔电压: 20 eV; 离子源: ESI; 工作模式: 负离子模式; 扫描模式: 灵敏度模式; 扫描范围: m/z 50~400; 扫描质荷比: m/z 178.05; 扫描时间: 0.2 s; 碰撞能量: 10 eV; 实时校正液: 亮氨酸脑啡肽, m/z 554.2615。

1.3 样品制备

将市场上流通的最小独立包装样品解冻后, 均质, 避光冷冻保存, 备用。

1.4 样品前处理

准确称取约 2 g(精确到 0.1 mg)试样于 50 mL 具塞离心管中, 加水约 25 mL, 涡旋混匀, 50 °C 水浴超声 20 min; 冷却至室温后, 加亚铁氰化钾溶液(92 g/L)2 mL 和乙酸锌溶液(183 g/L)2 mL, 混匀, 于 8000 r/min 离心 5 min, 将上清液转移至 50 mL 容量瓶中, 于残渣中加水 20 mL 重复提取, 合并提取液, 用水定容至刻度, 混匀; 取适量过滤得样液, 待分析。

1.5 雪糕样品

本研究涉及的雪糕样品为某品牌 10 种不同口味和类型的产品, 如表 1 所示。

1.6 数据处理

1.6.1 干扰物质鉴定

结合紫外光谱数据和 MS^E 数据, 凭借 UNIFI 数据处理软件的峰提取、母子离子峰精确质量对比、保留时间、化合物加合方式、分子式生成等内置算法对于干扰物进行综合分析, 推测干扰物的分子量和分子式。通过线下(仪器内置数据库等)和线上(Chemspider 官方网站等)数据库, 筛选可能的化合物。结合各化合物的物理化学性质, 得到可能性最大的化合物, 使用标准物质对鉴定结果进行验证。

表 1 10 种雪糕样品列表

序号	口味	编号
1	绿豆口味	IC-1
2	脆饼+巧克力口味	IC-2
3	巧克力麦片口味	IC-3
4	经典香草口味	IC-4
5	奶油香草口味	IC-5
6	牛奶曲奇口味	IC-6
7	哈密瓜口味	IC-7
8	牛奶口味	IC-8
9	黄桃蔓越莓脆皮口味	IC-9
10	瓜子脆皮口味	IC-10

1.6.2 干扰物质鉴定结果验证

在 MS/MS 模式下, 将干扰物和标准品的色谱和质谱行为进行比较, 验证 1.6.1 中干扰物的鉴定结果。

2 结果与讨论

2.1 干扰物质筛查

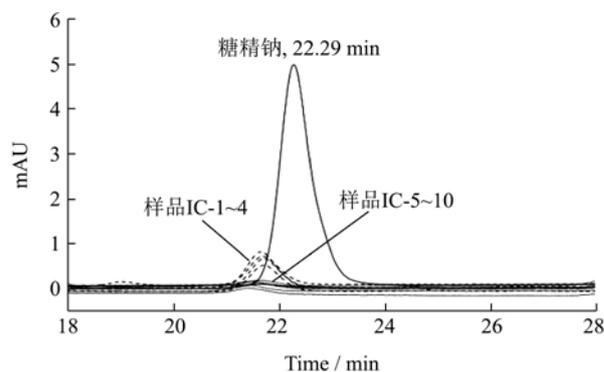


图 2 流动相方式 A 时糖精钠标准溶液(10 μ g/mL)和样品 IC-1~10 的色谱图

Fig.2 The HPLC chromatograms of 10 μ g/mL sodium saccharin standard solution and IC-1~10 samples under mobile phase method A

如图 2 所示, 按照流动相方式 A, 将糖精钠标准溶液和样品 IC-1~10 按照 GB 5009.28 进行高效液相色谱

谱分析。结果表明,糖精钠标准溶液在保留时间(Retention Time, RT)为 22.29 min 出峰,样品 IC-1~4 在其附近出峰,RT 平均偏差为 2.64%(<5%)(表 2),而样品 IC-5~10 未出峰。因此,初步判断前四者为阳性样品,而后六者为阴性样品。

表 2 样品 IC-1~4 干扰峰保留时间及其与糖精钠保留时间相对偏差

Table 2 The RDs of RTs between 10 $\mu\text{g/mL}$ sodium saccharin standard solution and interference substance in IC-1~4 samples

编号	干扰峰保留时间/min	与糖精钠保留时间相对偏差/%	保留时间偏差平均值/%
IC-1	21.70	2.65	2.64
IC-2	21.72	2.56	
IC-3	21.72	2.56	
IC-4	21.67	2.78	

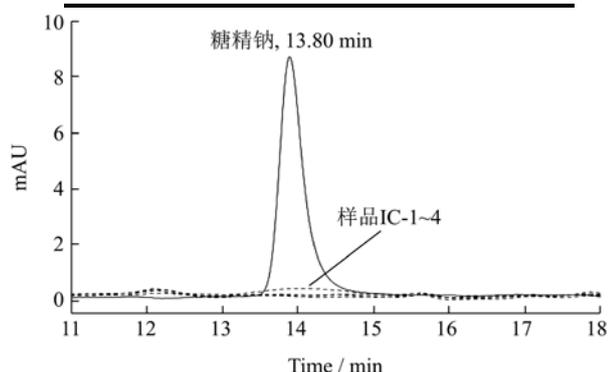


图 3 流动相方式 B 时糖精钠标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$)和样品 IC-1~4 的色谱图

Fig.3 The HPLC chromatograms of 10 $\mu\text{g/mL}$ sodium saccharin standard solution and IC-1~4 samples under mobile phase method B

按 GB 5009.28 要求,当样液在流动相方式 A 的情况下存在糖精钠干扰峰或需要辅助定性时,可以采用加入甲酸并适当调整比例的流动相方式 B 进一步分析。如图 3 所示,在加入甲酸的情况下,糖精钠标准溶液的保留时间为 13.80 min,而样品 IC-1~4 在 13.80 \pm 2 min 的范围内并未出峰,说明图 2 所示的样品谱峰为干扰峰,即结果应为假阳性。可以推断,样品 IC-1~10 均为糖精钠阴性。之所以两种流动相方式下谱图存在显著差异,是因为糖精钠分子在溶液中呈现中性或碱性,流动相 pH 值减小会影响糖精钠与固定相之间的作用力,从而改变保留时间,而干扰物未在糖精钠保留时间附近出峰,说明干扰物与糖精钠在分子结构上存在显著差异,pH 值的变化对两种物质的影响效果显著不同。显然,依据 GB 5009.28 采用两种流动相方式互相补充和印证,可以达到排除糖精钠假阳

性的目的,但并未对干扰物进行鉴定。

2.2 干扰物质鉴定

2.2.1 UPLC-PDA 方法建立

图 4 分别为 HPLC-PDA 和 UPLC-PDA 在 230 nm 条件下糖精钠标准溶液和样品 IC-1 的色谱图。可以看出,UPLC 与 HPLC 模式下所得分离趋势相一致,只是,意料之中地,UPLC 获得了更好的分离效果。因此,确定 UPLC-PDA 色谱图中 RT=2.04 min 的峰为目标干扰峰。

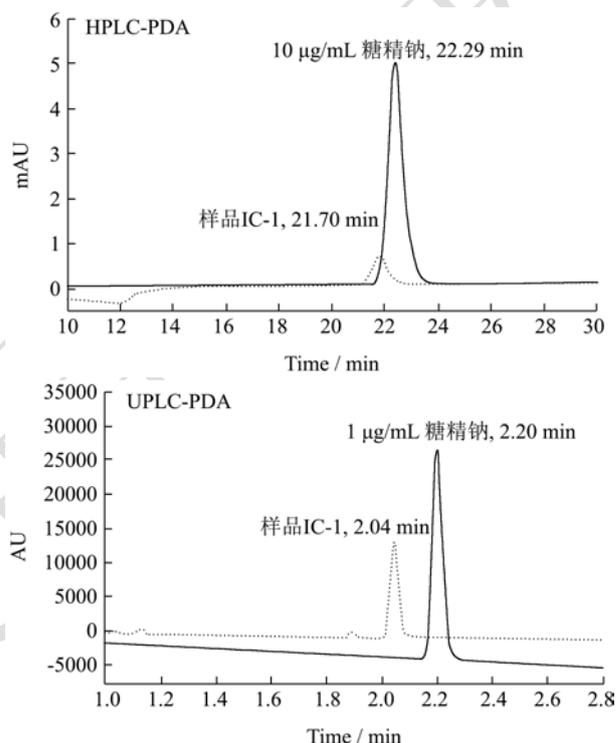


图 4 糖精钠标准溶液和样品 IC-1 的色谱图(230 nm)

Fig.4 The HPLC-PDA and UPLC-PDA chromatograms of sodium saccharin standard solution and IC-1 sample at 230 nm

2.2.2 质谱分子特征峰提取

将 UPLC-Q-TOF 在正离子和负离子模式下采集的样品 IC-1 的 MS^E 数据导入 UNIFI 软件中,通过峰提取、母子离子峰精确质量对比、保留时间、化合物加合方式、分子式生成等内置算法,将化合物的相关质谱信息从海量的质谱数据中提取出来^[13,14]。由于 PDA 检测器串联在 Q-TOF 检测器之前,对于同一物质,Q-TOF 检测器的出峰时间相对滞后。PDA 色谱图中干扰物的保留时间为 2.04 min,因此重点分析保留时间在 2.04~2.10 min 范围内的所有出峰物质信息,见表 3。

从表 3 可以看出,在 2.04~2.10 min 范围内,在正离子条件下,若干离子被检出;在负离子条件下,只有 m/z 178.0506 在 2.08 min 被检出。同时,如图 5 所

示, 提取正离子条件下的 m/z 180.0626 和负离子条件下的 m/z 178.0506 色谱图, 均呈现较高信噪比的谱峰, 且均在 2.08 min 出峰。

表 3 Q-TOF 在 2.04~2.10 min 检测到的物质列表

Table 3 Partial list of substances detected within 2.04~2.10 min

by Q-TOF		
保留时间/min	待检测物质的质荷比/u	
	正离子模式	负离子模式
2.04	-	-
2.05	362.2394	-
2.07	511.3959、398.3111	-
2.08	202.0529、624.4803、 340.2578、344.2259、 180.0626、475.3247、 402.2319、322.2470	178.0506
2.09	453.3424、588.4093	-
2.10	283.1731	-

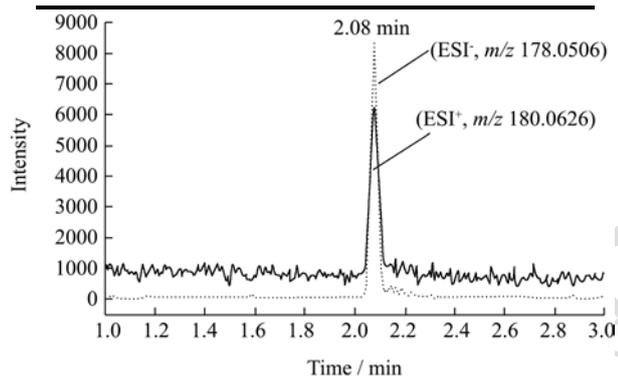


图 5 样品 IC-1 的提取离子色谱图

Fig.5 The extract ion chromatograms of IC-1 sample

综上所述, 本研究优先分析保留时间为 2.08 min 且在正负离子模式下均具有较高信噪比的物质。同时, 该物质在正离子模式下的质荷比为 m/z 180.0626, 负离子模式下的质荷比为 m/z 178.0506, 在一定程度上说明该物质在正负离子模式下的加合方式可能分别为 $[M+H]^+$ 和 $[M-H]^-$ 。因此推断其分子量为正负离子模式质荷比的平均数, 即为 179.05 左右。

2.2.3 干扰物质结构解析

在对干扰物进行结构解析时, 可使用其正负离子模式下的质荷比和加合离子信息在 Chemspider 官方网站上搜索可能的化合物。基于母离子 m/z 180.0626, 加合离子+H, 质荷比偏差 5 mu, 共搜索到 2794 种化合物; 基于母离子 m/z 178.0506, 加合离子-H, 质荷比偏差 5 mu, 共搜索到 1691 种化合物。考虑到该方法的搜索范围过大, 因此可选择先使用质荷比在 UNIFI 软件上生成分子式, 再使用生成的分子式在 Chemspider 官方网站上搜索可能的化合物, 以完成进

一步的结构解析过程。

采用母离子 $[M+H]^+$ 质荷比 m/z 180.0626, $[M-H]^-$ 质荷比 m/z 178.0506, 以常见元素 C、H、O、N、P、S、Cl、Br 作为组成元素, 参照提取化合物的同位素分布情况, 设置质荷比偏差为 5 mu, 最小 i-Fit 置信参数为 5%, 在 UNIFI 筛查平台中生成该干扰物的分子式。匹配度较高的分子式为 $C_9H_9NO_3$ 和 $C_4H_{10}ClN_5O$, 使用以上分子式在 Chemspider 官方网站上搜索可能的化合物, 分别为 14 种和 3 种, 共 17 种, 例如马尿酸、5-乙酰基水杨酰胺和 2-甲醛丙基二酰亚胺盐酸盐 (1:1) 等。

由于在对雪糕样品进行前处理时, 采用的是水提法, 因此该干扰物质应具有一定的水溶性; 二极管阵列检测器分析时, 检测波长为 230 nm, 因此该干扰物质在 230 nm 处应存在较强紫外吸收; 且在流动相方式 A 条件下与糖精钠的保留时间较为相近, 则应具有与糖精钠相似的分子官能团; 同时, 该干扰物质可存在于乳制品基质中。综上所述, 以匹配筛选的 17 种化合物为范围进行筛选, 初步判断该干扰化合物为马尿酸的可能性较高, 因此优先进行确证。

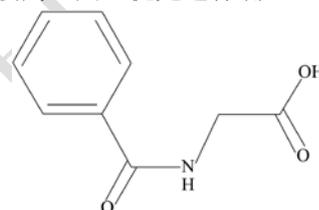


图 6 马尿酸结构式

Fig.6 The structure formula of hippuric acid

相关研究资料表明, 马尿酸(Hippuric Acid, HA)又名苯甲酰甘氨酸、苯甲酰氨基乙酸, 是食植动物代谢的副产物, 为牛乳中的天然成分^[15-17]。在物理性质方面, 糖精钠和马尿酸都具有一定程度的水溶性, 在 230 nm 处都有较强的紫外吸收^[18]。图 6 为马尿酸的结构式, 与糖精钠结构相似, 马尿酸也具有苯环和与苯环直接相连的酰胺键, 因此, 二者分子极性也具有一定程度的相似性, 从而导致二者在流动相方式 A 条件下液相色谱的出峰时间十分接近。不同的是, 糖精钠结构中存在一个硫酰基, 与酰胺键以及苯环形成五元闭环, 而马尿酸结构则是在酰胺键的氨基端连接一个乙酸基, 导致糖精钠与马尿酸分子在水溶液中的酸碱性具有显著差异, 在流动相方式 B 条件下, pH 值的变化对二者的影响效果显著不同, 因此能够通过调整流动相 pH 值排除食品基质中马尿酸对糖精钠的干扰, 这也验证了文中前述对未知干扰物性质的推测。

2.3 干扰物质鉴定结果验证

2.3.1 UPLC-PDA 验证结果

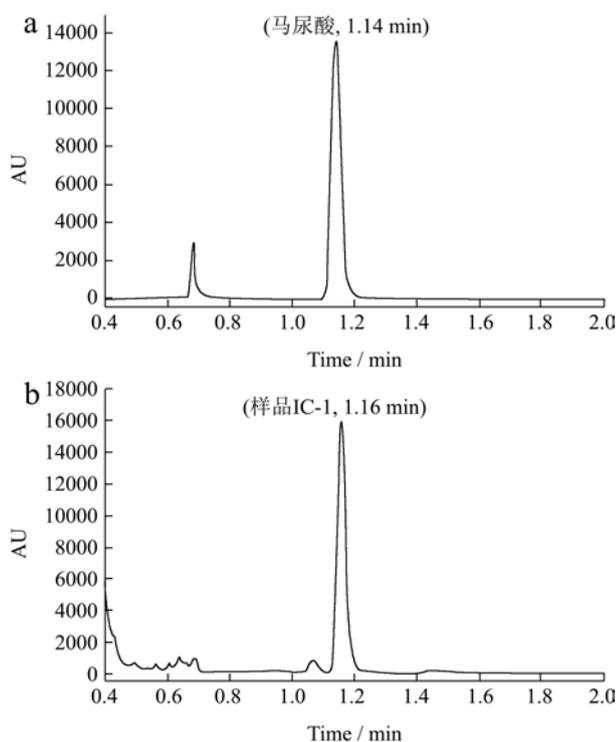


图7 马尿酸标准溶液(1 μg/mL)和样品 IC-1 的 PDA 色谱图(230 nm)

Fig.7 The PDA chromatograms of HA standard solution (1 μg/mL) and IC-1 sample at 230 nm

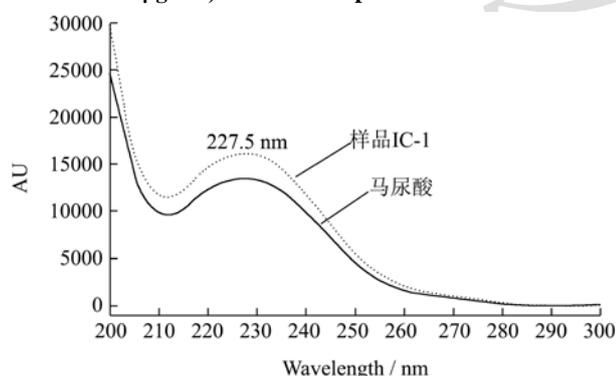


图8 马尿酸标准溶液(1 μg/mL)和样品 IC-1 的紫外吸收光谱图

Fig.8 The ultraviolet absorption spectra of HA standard solution (1 μg/mL) and IC-1 sample

图7和图8分别是马尿酸标准溶液、样品 IC-1 的 UPLC-PDA 色谱图(230 nm)和紫外吸收光谱图。如图7所示,马尿酸和干扰物的出峰时间分别为 1.14 min 和 1.16 min,二者保留时间偏差仅为 0.02 min;从图8中则可以看出,马尿酸和干扰物均在 227.5 nm 处有最大紫外吸收,紫外吸收光谱基本一致。以上结果说明干扰物和马尿酸的 UPLC-PDA 行为基本一致。

2.3.2 UPLC-Q-TOF 验证结果

图9所示为马尿酸标准溶液和样品 IC-1 的 MSMS 总离子流色谱图。如图所示,马尿酸和干扰物的出峰

时间分别为 1.17 min 和 1.19 min,二者保留时间偏差仅为 0.02 min 且均相对于 PDA 检测滞后 0.03 min。

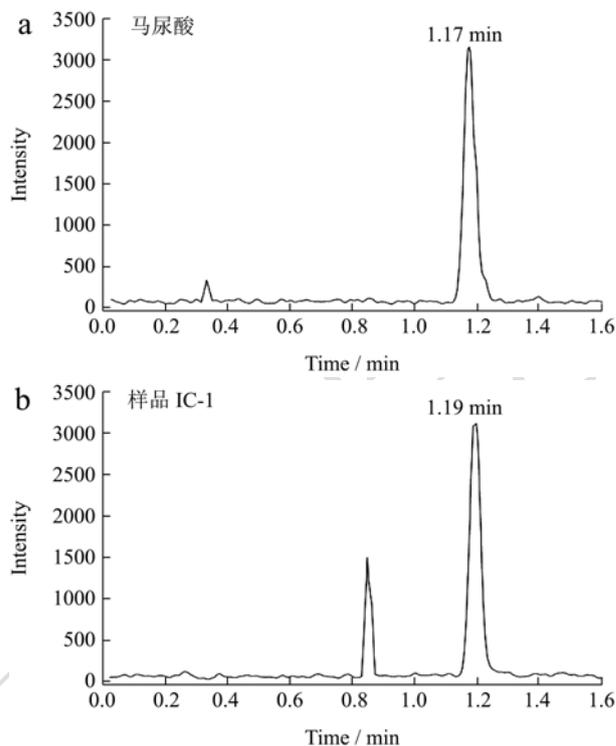


图9 马尿酸标准溶液(1 μg/mL)和样品 IC-1 的 MSMS 总离子流色谱图

Fig.9 The MSMS TIC of HA standard solution (1 μg/mL) and IC-1 sample

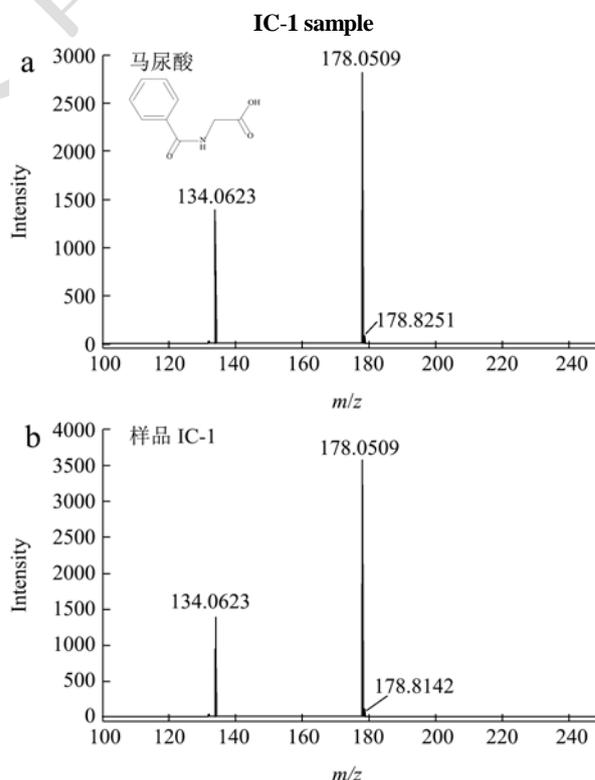


图10 马尿酸标准溶液(1 μg/mL)和样品 IC-1 的 MSMS 质谱图
Fig.10 The mass spectrums of HA standard solution (1 μg/mL) and IC-1 sample in MSMS pattern

以 m/z 178.05 为扫描质荷比, 在负离子模式下采集 MSMS 数据。马尿酸标准溶液和样品 IC-1 的 MSMS 质谱图如图 10 所示。可以看出, 在相同质谱条件下, 马尿酸标准品和样品 IC-1 中干扰物质的母离子和碎片离子的质荷比均为 m/z 178.0509 和 134.0623, 且碎片离子应由分子离子断裂一个羧基得到, 具体断键方式如图 10 所示。因此, 干扰物质与马尿酸的 UPLC-Q-TOF 行为也基本一致。

综上, UPLC-PDA 和 UPLC-Q-TOF 结果共同表明, 干扰物和马尿酸的色谱行为和质谱行为均基本一致, 因此可确定雪糕样品中的糖精钠假阳性干扰物质即为马尿酸。分析原因, 可能为雪糕产品生产时, 原料奶的引入。

3 结论

本研究采用高分辨质谱-非目标性数据采集-自动谱峰识别策略, 完成对雪糕样品中糖精钠干扰物的鉴定分析, 确定该干扰物是马尿酸。马尿酸作为牛乳等原料中的天然成分, 在生产乳制品类食品时, 很可能发生引入现象。因此, 相关乳制品企业在进行原材料及产品的糖精钠监管时, 应格外关注马尿酸的存在情况, 以避免影响产品质量控制过程。由本研究可以看出, Q-TOF 结合软件信息学对于小分子化合物的识别和鉴定具有很大的优势, 因此可应用到更多领域中, 实现更多领域未知化合物的鉴定。

参考文献

- [1] 胡丽华.HPLC 法同时测定食品中的乙酰磺胺酸钾、苯甲酸、山梨酸、糖精钠[J].中国卫生检验杂志,2013,23(7): 1690-1692
HU Li-hua. Simultaneous determination of acesulfame potassium, benzoic acid, sorbic acid, soluble saccharin in foods by HPLC [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2013, 23(7): 1690-1692
- [2] 凡哪哪,陈井旺,游玉明,等.非营养型甜味剂安全性研究进展[J].粮食与油脂, 2009,6:44-46
FAN Na-na, CHEN Jing-wang, YOU Yu-ming, et al. Research advance on security of non-nutrient sweeteners [J]. Cereals & Oils, 2009, 6: 44-46
- [3] Dasgupta J, Elliott R A, Doshani A, et al. Enhancement of rat bladder contraction by artificial sweeteners *via* increased extracellular Ca^{2+} Influx [J]. Toxicol Appl Pharmacol, 2006, 217(2): 216-224
- [4] 张桂清.吉林省六市五类食品中糖精钠含量状况分析[J].实验与检验医学,2010,28(6):620
ZHANG Gui-qing. Analysis of saccharin sodium content in five kinds of food in six cities of Jilin province [J]. Experimental and Laboratory Medicine, 2010, 28(6): 620
- [5] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准 [S]
GB 2760-2014. Standard for Uses of Food Additives. National standards of the people's republic of China [S]
- [6] GB 5009.28-2016 食品安全国家标准 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定[S]
GB 5009.28-2016. Determination of Benzoic Acid, Sorbic Acid and Saccharin Sodium in Foods. National standards of the people's republic of China [S]
- [7] 朱丽君,曾庆真,邵淑娟,等.关于鸡精中糖精钠假阳性判定的研究[J].中国调味品,2018,43(6):150-153
ZHU Li-jun, ZENG Qing-zhen, SHAO Shu-juan, et al. Study on False Positive Judgment of Saccharin Sodium in Chicken Essence [J]. China Condiment, 2018, 43(6): 150-153
- [8] 赵笑虹,张克义,刘浩.高效液相色谱荧光检测法测定食品中糖精钠[J].食品科技,2009,11:311-313
ZHAO Xiao-hong, ZHANG Ke-yi, LIU Hao. Detection of saccharin sodium in foods by high-performance liquid chromatography with fluorescence detector [J]. Food Science and Technology, 2009, 11: 311-313
- [9] 姜学涯,苑婷婷,黄一平,等.大枣中糖精钠检测的技术探讨[J].中国食品添加剂,2016,1: 147-151
JIANG Xue-ya, YUAN Ting-ting, HUANG Yi-ping, et al. Technical discussion of saccharin sodium in jujube [J]. China Food Additives, 2016, 1: 147-151
- [10] 秦昉,王林祥,陶冠军.液质联用法同时测定黄酒中糖精钠和甜蜜素[J].酿酒科技,2005,9: 84-86
QIN Fang, WANG Lin-xiang, TAO Guan-jun. Determination of saccharin sodium and cyclamate in yellow rice wine by LC-MS [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2005, 9: 84-86
- [11] 夏于林,李明春,张莹,等.液相色谱串联质谱法同时测定白酒中 4 种甜味剂方法研究[J].中国酿造,2011,30(3):156-158
XIA Yu-lin, LI Ming-chun, ZHANG Ying, et al. Simultaneous determination of four sweeteners in Chinese liquors by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. China Brewing, 2011, 30(3): 156-158

(下转第 132 页)