

# 盐析辅助/通过式固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定网红减肥类食品中非法添加匹可硫酸钠

郑文静, 张艳侠, 孙立臻, 王明栋, 赵慧男, 孙珊珊, 薛霞, 王骏, 刘艳明\*

(山东省食品药品检验研究院, 国家市场监管重点实验室(肉及肉制品监管技术), 山东济南 250101)

**摘要:** 建立了网红减肥类食品中非法添加匹可硫酸钠检测的超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS)方法。样品经甲醇水溶液-盐析辅助体系提取, Oasis PRiME HLB 通过式固相萃取柱净化, C<sub>18</sub> 色谱柱分离, 流动相为乙腈-乙酸铵, 采用梯度洗脱, 电喷雾离子源正离子(ESI<sup>+</sup>)电离模式, 多反应监测(MRM)进行扫描, 外标法定量。本研究优化了提取体系, 实现不同基质样品很好的分散, 抗干扰效果好。采用该实验建立的方法, 匹可硫酸钠在 0.50~250.00 ng/mL 范围内线性关系良好, 相关系数( $r^2$ )大于 0.998, 方法检出限(S/N $\geq$ 3)为 10.00  $\mu$ g/kg, 定量限(S/N $\geq$ 10)为 25.00  $\mu$ g/kg。在低(25.00  $\mu$ g/kg)、中(50.00  $\mu$ g/kg)、高(250.00  $\mu$ g/kg) 3 个浓度水平下平均回收率在 81.51%~104.53% 之间, 相对标准偏差相对标准偏差(RSD)在 1.14%~5.64% 之间。该方法简便、高效、准确性好、抗干扰能力强, 适用于减肥类食品中非法添加匹可硫酸钠的准确定性、定量分析。

**关键词:** 减肥类食品; 匹可硫酸钠; 盐析辅助; 通过式固相萃取; 超高效液相色谱-串联质谱法

文章编号: 1673-9078(2024)08-349-356

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.8.0548

## Determination of Illegally Added Sodium Picosulfate in Internet-famous Weight-loss Foods by Salting-out Assisted and Pass-through Cleanup SPE-UHPLC-MS/MS

ZHENG Wenjing, ZHANG Yanxia, SUN Lizhen, WANG Mingdong, ZHAO Huinan,

SUN Shanshan, XUE Xia, WANG Jun, LIU Yanming\*

(Shandong Institute for Food and Drug Control, Key Laboratory of Supervising Technology for Meat and Meat Products for State Market Regulation, Jinan 250101, China)

**Abstract:** An ultra high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS) method was developed for the determination of illegally added sodium picosulfate in the internet-famous weight-loss foods. The samples were extracted by a salting-out assisted methanol-water solution system, and purified by an Oasis PRiME HLB solid phase

引文格式:

郑文静,张艳侠,孙立臻,等.盐析辅助/通过式固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定网红减肥类食品中非法添加匹可硫酸钠[J].现代食品科技,2024,40(8):349-356.

ZHENG Wenjing, ZHANG Yanxia, SUN Lizhen, et al. Determination of illegally added sodium picosulfate in internet-famous weight-loss foods by salting-out assisted and pass-through cleanup SPE-UHPLC-MS/MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(8): 349-356.

收稿日期: 2023-05-11

基金项目: 国家市场监督管理总局科研计划项目(2022MK072)

作者简介: 郑文静(1990-),女,硕士,工程师,研究方向:食品安全分析与研究, E-mail: zhengwenjing9006@163.com

通讯作者: 刘艳明(1981-),女,博士,研究员,研究方向:食品安全分析与研究, E-mail: msyliu@163.com

extraction column with a pass-through cleanup strategy. The separation was carried out on a C<sub>18</sub> column using acetonitrile-ammonium acetate as the mobile phase in a gradient elution mode. Eletspray ionization source with positive ion (ESI<sup>+</sup>) ionization mode, multiple reaction monitoring (MRM) scanning and external standard quantification method were used. In this study, the extraction system was optimized to achieve good dispersion of different matrix samples and good anti-interference effect. The established method showed a linear relationship in the picosulfate concentration range of 0.50~250.00 ng/mL, with the correlation coefficients higher than 0.998, and the limit of detection (LOD) and the limit of quantitation (LOQ) being 10.00 µg/kg and 25.00 µg/kg, respectively. At low (25.00 µg/kg), medium (50.00 µg/kg) and high (250.00 µg/kg) concentrations, the average recoveries ranged from 81.51% to 104.53%, with the relative standard deviation (RSD) ranging from 1.14% to 5.64%. This method is simple, efficient and accurate with strong anti-interference, thus is suitable for the qualitative and quantitative analyses of sodium picosulfate illegally added to weight-loss foods.

**Key words:** diet food; sodium picosulfate; salting out; pass-through; ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

随着人们对瘦身的需求和美的追求越来越高,各种新兴减肥类食品受到年轻人群的追捧,成为畅销的网红食品。非法添加缓泻类物质可以加快代谢,快速瘦身,不法分子为牟取暴利往往在各种宣称减肥类食品中非法添加缓泻类物质。其中常见的匹可硫酸钠是一种局部作用的缓泻药物,又名4,4'-(吡啶-2-基亚甲基)双苯基双硫酸酯钠盐,具有明显的脱水、腹痛、呕吐等副作用,严重者危及生命,须遵医嘱才能使用<sup>[1,2]</sup>。因其对人体具有润肠通便的药理作用,往往被非法添加在食品中以达到快速减肥的目的,带来了较大的食品安全隐患<sup>[3,4]</sup>。减肥类食品中非法添加匹可硫酸钠的事件近年来屡见不鲜,2020年我国首例在食品中非法添加匹可硫酸钠的案件,引发了社会各界对匹可硫酸钠非法添加情况的广泛关注。2021年,某公司又被爆出将匹可硫酸钠添加到酵素食品中,非法添加量更是高达2 603 mg/kg和2 708 mg/kg。网红减肥类食品种类五花八门,鱼龙混杂,不法分子通过添加匹可硫酸钠增强减肥功效,严重威胁到了消费者的生命健康安全<sup>[5-7]</sup>。我国食品安全法明确禁止食品中添加食品添加剂以外的化学物质和其他可能危害人体健康物质,为打击匹可硫酸钠的非法添加行为,消除该类安全隐患,建立准确有效的匹可硫酸钠相关检测方法尤为必要。

文献研究减肥类食品中非法添加物的检测方法主要有薄层色谱法、表面增强拉曼光谱法、高效液相色谱法、高效液相色谱-串联质谱法等<sup>[7-14]</sup>。薄层色谱法和高效液相色谱法主要存在灵敏度低,干扰较多的问题。表面增强拉曼光谱法容易引入污染导致定量重复性差。高效液相色谱-串联质谱法因

其灵敏度高,选择性好的特征,是目前监测非法添加应用最多的方法。减肥类食品中非法添加物的前处理过程大部分采取用甲醇、乙腈、水或者其混合溶液直接提取的方式,针对性不强,不适用于复杂基质<sup>[15-19]</sup>。国家市场监督管理总局颁布食品补充检验方法BJS202213《食品中匹可硫酸钠的测定》,方法采三氯乙酸水溶液提取,聚酰胺柱或石墨化碳净化,高效液相色谱-串联质谱法检测食品中匹可硫酸钠,该方法在处理部分食品基质时,存在提取率差,基质干扰严重,聚酰胺柱上柱困难等问题<sup>[7,20]</sup>。

本研究针对网售较火爆的减肥茶、纤体梅、压片糖果、奶昔、酵素粉等不同类型的减肥类产品,采用加水分散后经甲醇-盐析体系提取,采用PRiME HLB通过式固相萃取柱净化后,利用UHPLC-MS/MS检测,建立了一种快速准确测定减肥类食品中匹可硫酸钠的方法。该方法操作简单,适用性强,灵敏度高、特别适合减肥类食品中匹可硫酸钠的定性、定量检测,为减肥食品中匹可硫酸钠的检测提供一种新的检测思路,弥补现有标准方法的缺陷,全力保障食品安全的高效监管。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 主要材料与试剂

实验用样品购于网络。匹可硫酸钠标准品(CAS号:10040-45-6,纯度≥98%),购于北京曼哈格生物科技有限公司;乙腈(色谱纯)、甲醇(色谱纯),购于德国Merck公司;乙酸铵(色谱纯)、氯化钠(分析纯),购于美国Sigma-Aldrich公司;

超纯水, 由 Milli-Q 纯水系统制得; Oasis PRiME HLB Cartridge Plus Light (100 mg) 固相萃取柱, 购于美国 Waters 公司; TFE 微孔滤膜 (0.22  $\mu\text{m}$ ), 购于上海安谱实验科技股份有限公司。

### 1.1.2 主要仪器设备

TSQ Quantiva 液相色谱-三重四极杆串联质谱仪 (配有电喷雾离子源), 美国 Thermo Fisher 公司; 色谱柱: Waters ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ ); 电子天平 (AB204-S 型), 瑞士 Mettler Toledo 公司; 超声波清洗器, 北京天佑恒太科技有限公司; 涡旋混合仪, 德国 IKA 公司; Sigma 3-18K 离心机, 德国 Sigma 公司; Milli-Q 纯水系统, 美国 Millipore 公司。

## 1.2 实验与方法

### 1.2.1 标准溶液的制备

准确称取匹可硫酸钠标准物质 10.00 mg (精确至 0.01 mg), 用甲醇溶解并定容至 10 mL 容量瓶中, 配制成标准储备液 (1.00 mg/mL), 转移至棕色玻璃瓶中, 于 4  $^{\circ}\text{C}$  冷藏避光保存。使用前恢复至室温后, 移取标准储备液, 用甲醇稀释至所需浓度。

### 1.2.2 样品的前处理

提取: 准确称取 1.00 g 粉粹充分或混合均匀后的样品于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 水 (糖果、话梅等样品加 40~50  $^{\circ}\text{C}$  热水超声融化), 涡旋混合 10 min 后, 加入 20 mL 甲醇和 2 g 氯化钠, 涡旋 2 min, 超声提取 15 min, 8 000 r/min 转速离心 5 min 后, 上清液待净化。

净化: 准确移取 1 mL 上清液于 Plus 型 PRiME HLB 固相萃取柱相连的注射管中, 通过 PTFE 滤膜, 随后再准确移取 1 mL 甲醇, 进一步洗脱小柱。合并所有流出液, 涡旋混匀, 经 UHPLC-MS/MS 上机分析。

### 1.2.3 色谱条件

色谱柱: Waters ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub>

(100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ ); 流动相: 乙腈 (A) 和 10 mmol/L 乙酸铵溶液 (B), 梯度洗脱程序 (A): 梯度洗脱程序 (A): 0~1.0 min: 保持 5%; 1.0~5.0 min: 5%~90%; 5.0~7.0 min: 保持 90%; 7.0~7.1 min: 90%~5%; 7.1~9 min: 保持 5%。流量: 0.2 mL/min; 进样体积 5  $\mu\text{L}$ , 柱温: 35  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.2.4 质谱条件

电喷雾离子源: 正离子模式 (ESI<sup>+</sup>); 检测方式: 多反应监测 (MRM); 喷嘴电压: 0 V; 喷雾电压: 3 500 V; 离子传输管温度: 325  $^{\circ}\text{C}$ ; 喷雾器温度: 300  $^{\circ}\text{C}$ ; 鞘气流量: 40 L/min; 辅助气流量: 13 mL/min; 扫气流量: 1 mL/min; 匹可硫酸钠的定性离子定量离子对及质谱参数见表 1。

## 2 结果与分析

### 2.1 仪器条件的优化

#### 2.1.1 质谱条件的优化

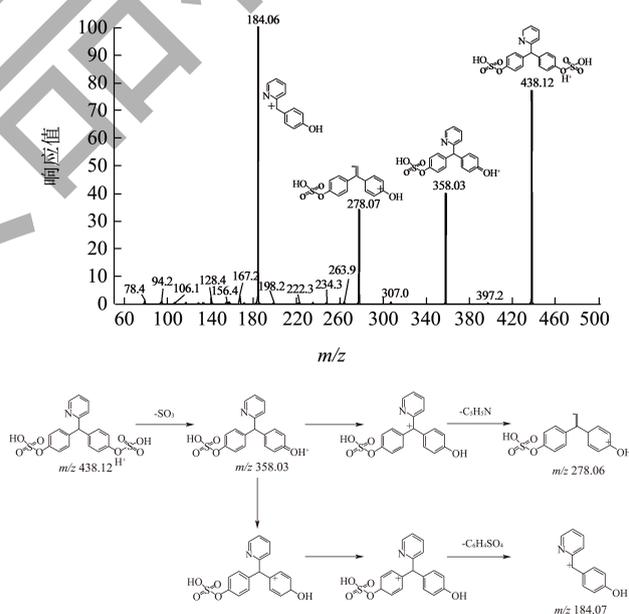


图 1 匹可硫酸钠的二级质谱图与可能裂解途径

Fig.1 The spectra of daughter ions scanning and the fragmentation pathways of picosulfate sodium

表 1 匹可硫酸钠的质谱参考条件

Table 1 Optimized parameters of MS /MS for picosulfate sodium

化合物	定量离子对( $m/z$ )	定性离子对( $m/z$ )	碰撞能量/V	RF lens 电压/V
匹可硫酸钠	438.12 > 184.07	438.12 > 278.06	20	100
		438.12 > 184.07	35	100

匹可硫酸钠为4,4'-(吡啶-2-基亚甲基)上连有双苯基双硫酸酯的化合物,在ESI源下电离易形成正离子。经一级质谱扫描,匹可硫酸钠主要以脱钠得到准分子离子峰 $[M+H]^+$   $m/z$  438.12,该碎片较稳定不易碎裂。以 $[M+H]^+$   $m/z$  438.12为母离子,扫描二级质谱,优化碰撞能,当碰撞能 $<5$  V时以 $[M+H]^+$  准分子离子峰为主要存在;当碰撞能达到10 V时,获得离子碎片  $m/z$  358.03、 $m/z$  278.06和  $m/z$  184.07,推测此能量下杂环上取代基团开始断裂,但仍然不是最优势反应,  $m/z$  278.06和  $m/z$  184.07碎片丰度较低;当能量分别达到20 V和35 V时,得到丰度较高的  $m/z$  278.06和  $m/z$  184.07碎片,见图1。通过其碎片离子推测匹可硫酸钠的裂解途径(见图1)可能为母离子  $m/z$  438.12经电子转移后,裂解失去苯酚环上的 $-SO_3$ 基团,得到  $m/z$  358.03离子碎片;  $m/z$  358.03进一步经电子转移和碳链变化后,与吡啶和苯基硫酸酯相连的碳链不稳定,易裂解失去吡啶基团或者苯基硫酸酯基团,得到  $m/z$  278.06碎片和  $m/z$  184.07碎片。其裂解途径分析可对4-(二苯甲基)吡啶类非法缓泻物质的准确性具有较好的确证作用。通过对其裂解途径的推断以及对离子碎片的响应的比较,  $m/z$  184.07碎片为失去苯基硫酸酯基团断裂方式的叠加,响应稳定且较高,最终选择定量离子为  $m/z$  184.07,定性离子为  $m/z$  278.06。进一步优化其他参数,得到匹可硫酸钠的MRM质谱参数,具体见表1。

### 2.1.2 液相条件的优化

匹可硫酸钠结构中含有硫酸根基团,适合用反相色谱分离,本研究考察了Waters BEH  $C_{18}$  (50 mm $\times$  2.1 mm, 1.7  $\mu$ m)和Agilent XDB  $C_{18}$  (2.1 mm $\times$  50 mm, 1.8  $\mu$ m)不同品牌的 $C_{18}$ 色谱柱,二者差异不大。进一步对三种不同柱长的BEH  $C_{18}$  (50 mm、75 mm、100 mm)色谱柱进行考察,发现随着柱长的增加,保留增强,考虑更好的分离效果及溶剂效应影响,最终选择100 mm色谱柱进行分析测定,保留时间大于3 min,峰形良好无干扰。

在优化的质谱条件下,分别考察甲醇-水、乙腈-水、甲醇-乙酸铵、乙腈-乙酸铵等不同流动相对匹可硫酸钠质谱信号的影响。结果显示,甲醇、乙腈对目标物响应相当,考虑到乙腈洗脱效果优于甲醇,因此选择乙腈作为有机相。纯水作为水相流动相时,目标物峰性较差,存在拖尾。在水相中加入乙酸铵后峰形明显变好,响应提高,结果见图2。分别比较

5、10、20 mmol/L浓度的乙酸铵溶液,发现盐浓度达到10 mmol/L时峰形最稳定,重复性更好。因此流动相最终采用乙腈-10 mmol/L乙酸铵,目标物峰型良好。优化梯度洗脱后,保留时间适中,杂质组分与目标物可有效地分离。

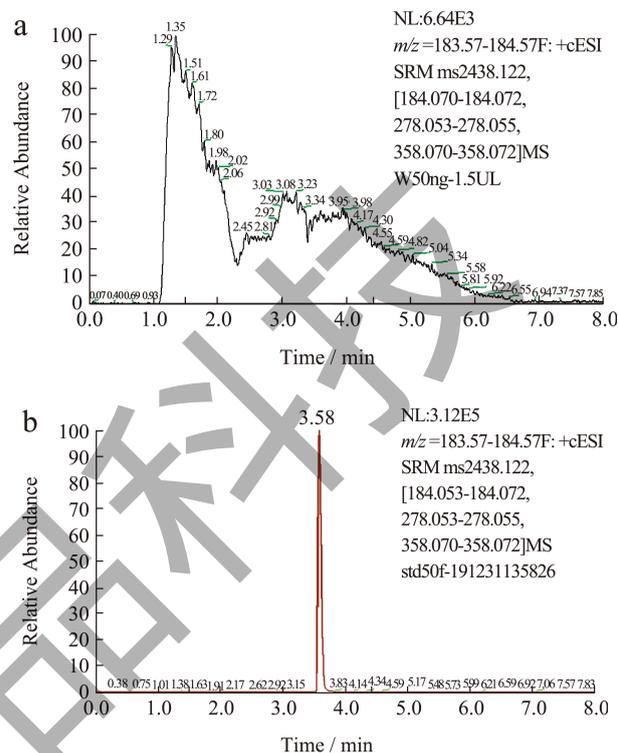


图2 不同流动相条件下的匹可硫酸钠谱图

Fig.2 The spectrogram of picosulfate sodium in different mobile phase

注: a 为水+乙腈, b 为乙酸铵+乙腈。

## 2.2 前处理条件的优化

### 2.2.1 提取溶剂的选择

考察不同基质以水、 $\phi=1\%$ 三氯乙酸水溶液、乙腈、甲醇作为提取剂的提取效果。发现以水和1%三氯乙酸水溶液作为提取剂,对于糖、蛋白质、脂质等成分较高的基质,如纤体梅、奶昔、粉末状酵素粉等基质存在提取液浑浊,净化困难,回收率较低的问题。甲醇和乙腈一定程度上具有沉淀蛋白的效果,其中甲醇的提取效果优于乙腈。不同基质提取回收率差异较大,话梅、减肥茶回收率较好,在79.22%~102.46%间,压片糖果、奶昔、酵素粉基质回收率不理想,回收率范围在41.56%~67.63%。分析原因可能为含糖和淀粉、奶精的固体样品在甲醇乙腈中易变性、结块,无法很好分散,使目标物包裹导致的奶昔、糖果等基质回收率偏低。

实验发现提取液先以水分散溶解,再加入有机相提取对样品分散度有所提高,有利于目标物的释放。进一步比较不同比例的甲醇-水的提取效果,甲醇的体积分数低于50%时,提取液变浑浊,基质效应较大,当甲醇的体积分数大于70%,回收率可达80%以上。80%甲醇水提取液较澄清,提取效果最好,因此本方法最终确定80%甲醇水溶液为提取试剂。

### 2.2.2 盐析对匹可硫酸钠提取的影响

文献研究报道中性盐离子的加入可有效提高磺酸钠盐类化合物在甲醇水混合溶液中的提取效率<sup>[21]</sup>。匹可硫酸钠与磺酸钠盐类物质结构类似,推测其溶解性质有所相同,因此本实验考察氯化钠盐析对减肥类食品基质中匹可硫酸钠提取的影响。在提取试剂中分别加入2g氯化钠和不加氯化钠进行比对,结果如图3所示,加盐后匹可硫酸钠的回收率提高11.02%~17.93%,推测原因可能为加入氯化钠后,形成甲醇-水-盐析萃取体系,离子强度发生改变,蛋白质表面电荷被中和以及水化膜被破坏后聚集沉淀,有利于钠盐类化合物的析出和提取,匹可硫酸钠溶解度提高显著。因此本文选择在提取溶液中加入2g氯化钠对目标物进行提取净化。

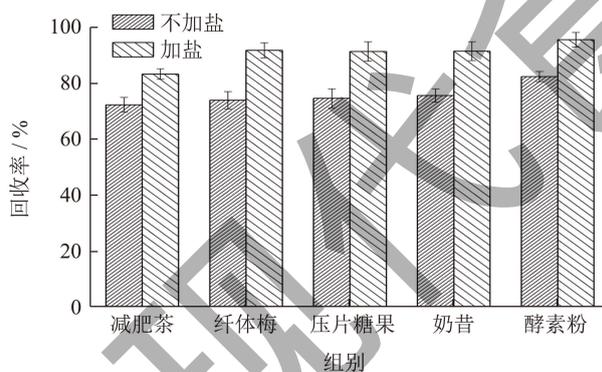


图3 盐析辅助对匹可硫酸钠提取效率的影响

Fig.3 Effect of salting-out aid on the extraction efficiency of picosodium sulfate

### 2.2.3 净化方式的选择

减肥类食品种类繁多,差异性较大,基质中的杂质在分析过程中容易堵塞色谱柱,污染质谱,高效的净化方式是至关重要的。因此,本实验比较了直接提取、聚酰胺柱固相萃取柱以及Plus型PRiME HLB固相萃取柱这几种方式的净化效果。

结果显示对于粉末状或含糖、盐、蛋白质、脂质较高的特殊基质的样品,聚酰胺柱固相萃取柱净

化存在提取液浑浊和上样困难的问题。采用80%甲醇水直接提取的方式,各基质提取液较澄清,有利于后续的固相萃取净化等操作,回收率在85%以上,但存在基质效应较大的问题,不同样品的基质效应在40%~50%之间。PRiME HLB是一种新型亲水-亲脂共聚物的反相固相萃取吸附剂,净化过程只吸附杂质,目标成分不保留。样品利用PRiME HLB净化,不同样品的回收率在81.51%~104.53%之间,回收率良好,净化后基质效应明显减弱,降低至25%以下。PRiME HLB在满足净化效果的同时,无需活化,操作简单,适用于批量样品的检测使用。因此,本实验选择PRiME HLB固相萃取柱进行净化,满足了匹可硫酸钠的检测要求。

### 2.2.4 净化条件的优化

对不同规格的Plus型PRiME HLB(100mg)和Plus型PRiME HLB(200mg)净化效果进行比较。结果表明两者净化效果差异不大,在相同洗脱体系下均能获得较好的回收率,回收率均在80%以上。可见Plus型PRiME HLB(100mg)即可对目标物进行有效的净化。相同的上样量,200mg规格在洗脱步骤量更高,即残留吸附高。因此选择Plus型PRiME HLB(100mg)用于提取液的净化。

进一步对上样后洗脱条件进行考察,采用1mL甲醇洗脱后,匹可硫酸钠的回收率有所提高,具体结果见图4,各基质的回收率提高8.13%~12.94%,基质效应无明显的增加,即采用甲醇洗脱没有共流出过多的干扰物质。又对甲醇的洗脱体积进行考察,洗脱体积增加后回收率无明显提高,考虑到洗脱体积增大可能会洗脱出更多流出物,选择1mL甲醇洗脱进行洗脱处理。

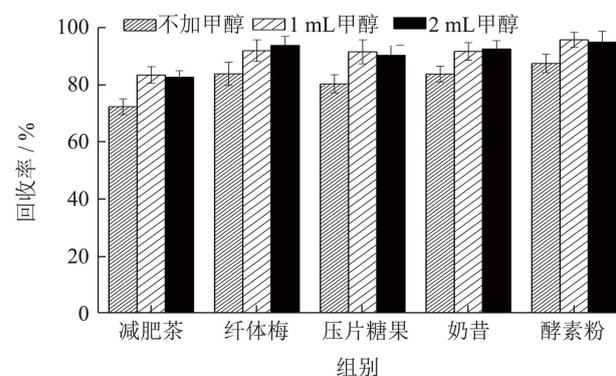


图4 甲醇洗脱对匹可硫酸钠提取效率的影响

Fig.4 Effect of methanol elution on the extraction efficiency of picosodium sulfate

### 2.3 方法学结果考察

#### 2.3.1 线性范围、相关系数及定量限

将质量浓度为 0.50、1.00、10.00、20.00、50.00、100.00、250.00 ng/mL 的匹可硫酸钠标准系列工作溶液注入 UHPLC-MS/MS, 按 1.2.3 和 1.2.4 条件测定。结果表明, 质量浓度与其峰面积线性范围内线性关系良好, 线性方程为  $Y=5\ 527.33X-355.94$ , 相关系数 ( $r^2$ ) 大于 0.998。采用空白基质加标, 分别以信噪比  $S/N=10$  和  $S/N=3$  得到目标物的定量限 (LOQ) 和检出限 (LOD)。目标物的检出限为 10.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限为 25.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。方法灵敏度低于 BJS 202213 《食品中匹可硫酸钠的测定》, 适用于含量较低的样品中匹可硫酸钠定性定量分析。匹可硫酸钠标准溶液以及样品加标溶液的特征谱图如图 5 所示。

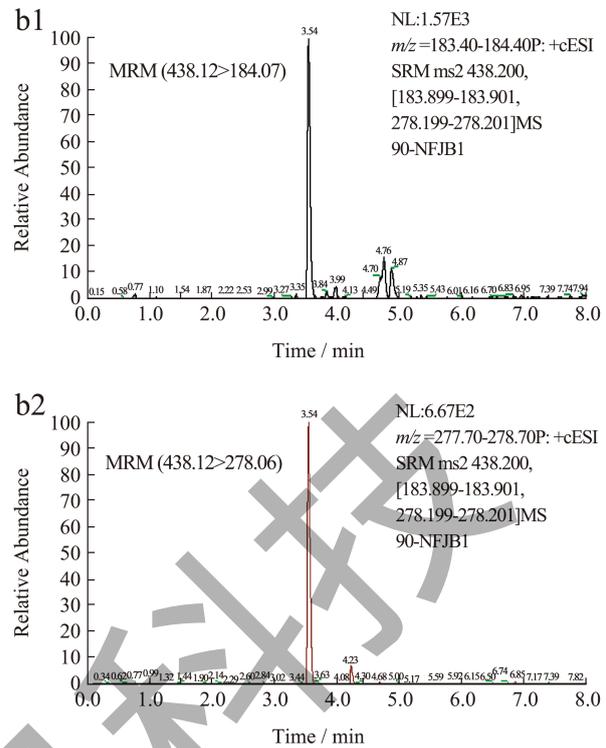
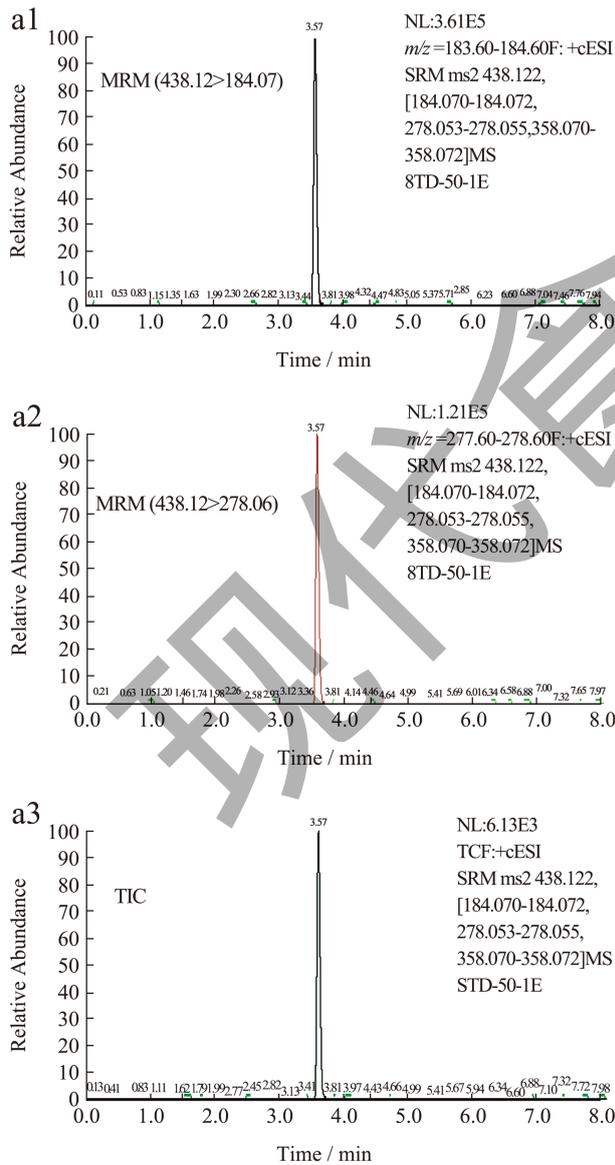


图 5 匹可硫酸钠标准溶液和样品加标溶液特征谱图  
Fig.5 The spectrogram of standard solution and sample spiking solution of Picosodium sulfate

注: a: 标准溶液 50 ng/mL; b: 定量限水平加标样品。

#### 2.3.2 回收率和精密度

采取向空白样品中添加低 (25.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )、中 (50.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )、高 (250.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) 3 个加标水平, 每个分别平行测定 6 次, 得到方法的回收率及精密度, 结果见表 2。该方法三水平的加标回收率为 81.51%~104.53%, 相对标准偏差为 1.14%~5.64%。结果表明, 方法的回收率和精密度均符合 GB/T 27404-2008 附录 F 中的规定<sup>[22]</sup>。

#### 2.3.3 方法特异性

本研究选择 5 种代表性空白食品基质 (减肥茶、话梅、嗨吃糖、奶昔、酵素粉) 及同时在空白基质中进行加标 (加入量为 25.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), 按步骤 1.2 进行处理和检测, 考察各基质及试剂的共流出物是否对被测组分存在干扰。结果表明, 目标物保留时间处无其他杂质峰, 基本无干扰, 该方法的特异性良好。

#### 2.3.4 基质效应

基质效应 (Matrix Effect, ME) 为目标组分与共流出物在质谱离子源离子化时相互竞争, 从而影响目标物离子化效率, 造成其信号减弱或增强的现象<sup>[23]</sup>。

为评价不同类型减肥类食品的基质效应,本研究分别选取5种代表性空白食品基质,按步骤1.2进行处理和检测并配制基质标准曲线再以纯溶剂配制相同的混合标准溶液,按照基质效应计算公式 $ME\%=(A/B-1)\times 100$ ,得到各样品的基质效应<sup>[23,24]</sup>,见表3。结果显示减肥茶、奶昔、酵素粉的基质效应在6.82%~15.23%之间,其他样品基质效应高于20%,有一定的基质增强效应。为提高分析结果的准确度,采用基质匹配标准溶液定量以消除基质效应的影响。

表2 不同基质中匹可硫酸钠的回收率及精密度结果

Table 2 Average recoveries and RSDs of picosulfate sodium in different sample matrices

基质	添加水平/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均回收率/%	RSD/%
减肥茶	25.00	82.82	3.11
	50.00	81.51	3.56
	250.00	83.34	2.63
纤体梅	25.00	89.72	3.72
	50.00	94.65	4.15
	250.00	91.83	1.73
压片糖果	25.00	82.34	5.64
	50.00	92.38	3.62
	250.00	91.42	2.61
奶昔	25.00	104.53	2.43
	50.00	88.39	1.61
	250.00	91.56	3.44
酵素粉	25.00	90.97	4.02
	50.00	92.93	3.13
	250.00	95.65	1.14

表3 5种基质中匹可硫酸钠的基质效应

Table 3 Matrix effect of sodium picosulfate in five matrices

基质	基质效应/%	RSD/%
减肥茶	6.82	5.03
	7.11	
	7.53	
纤体梅	23.62	4.74
	25.35	
	23.21	
压片糖果	24.14	2.70
	25.47	
	24.82	
奶昔	15.23	4.48
	14.35	
	13.96	
酵素粉	13.21	6.01
	12.47	
	11.72	

### 2.3.5 实际样品的测定

应用此方法对网售的42批次减肥类食品进行检测(包括6批次蜜饯、7批次糖果、5批次果冻、5批次软糖、4批次含茶制品、7批次固体饮料以及8批次液体饮料)。受样品量及采样地等条件限制,均未检出匹可硫酸钠。今后将持续跟进减肥类食品中匹可硫酸钠非法添加的监测。

## 3 结论

本研究针对网红减肥类食品基质繁多,差异性大的特点,比较了不同提取和净化方式对匹可硫酸钠的提取和净化效果的影响,建立了超高效液相色谱-串联质谱法测定减肥类食品中匹可硫酸钠的准确高灵敏度的分析方法,并对该方法的线性范围、检出限及定量限、回收率和精密度、方法特异性及基质效应进行了充分的考察及评价。建立的方法选择甲醇水溶液-盐析辅助方式提取,通过式PRiME HLB固相萃取柱净化,匹可硫酸钠在0.50~250.00 ng/mL范围内线性关系良好,方法检出限和定量限分别低至10.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和25.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,样品的回收率在81.51%~104.53%之间,RSD为1.14%~5.64%,采用基质匹配标准溶液定量,特异性良好。该方法操作简单,分析时间短,检出限低,抗干扰效果好,特别适用于减肥类食品中匹可硫酸钠的准确定性、定量检测,为加强减肥类食品的相关质量监管提供了有力的技术支撑,以保障消费者的身体健康和合法权益。

## 参考文献

- [1] 陈年根,林景美,钟霞,等.匹可硫酸钠的合成工艺研究[J].广州化工,2022,50(5):94-96.
- [2] RAMAMOORTHY S. Forced degradation studies on Sodium picosulfate and separation of 15 process related impurities/degradants by HPLC [J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2020, 11: 363-375.
- [3] 毛敏.厦门市食品中非法添加减肥类药物专项抽检分析[J].食品安全导刊,2021,34: 53-55.
- [4] 曹晓琴,方振峰,张涛,等.TLC-UPLC-MS/MS法检测网红保健品中非法添加的8种化学药物[J].食品科学,2019,40(16):335-342.
- [5] KASTNER P, BURDOVA K, PILAROVA P. HPLC method for stability evaluation of pharmaceutical preparations containing sodium picosulfate [J]. Ceska Slov Farm, 2015, 64(5): 215.

- [6] SHERIDAN M, HOY L J, SCOTT A J, et al. Sodium picosulfate/magnesium citrate: a review of its use as a colorectal cleanser [J]. *Drugs*, 2009, 69(1): 123.
- [7] 周璞,魏华琳,徐晓楠,等.高效液相色谱-串联质谱法检测减肥茶中的匹可硫酸钠[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021,12(7): 2828-2833.
- [8] 王炳志,蔡灵利,严义勇,等.胶体金免疫法快速检测保健食品中匹可硫酸钠的研究[J]. *中国食品工业*,2022,22:68-72.
- [9] 宋晓婉,刘坤,宋旭凤,等.HPLC-MS/MS法检测减肥类保健食品中4种致泻类非法添加物[J]. *食品科技*,2020, 45(5):346-349.
- [10] KIM N S, YOO G J, KIM K Y, et al. Development and validation of an LC-MS/MS method for the simultaneous analysis of 26 anti-diabetic drugs in adulterated dietary supplements and its application to a forensic sample[J]. *Analytical Science and Technology*, 2019, 32(2): 35-47.
- [11] IVANA S, GORAN N, VALENTINA M, et al. Monitoring of thermal and oxidation stability of sodium picosulfate by modified RP-HPLC method [J]. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2010, 16(1): 103-110.
- [12] JEONG D, CHOE S, LEE S, et al. Metabolic analysis of the illegal analogues of anti-obesity drugs using LC-Q-TOF-MS/MS [J]. *Journal of Chromatography B*, 2020, 1163: 122502.
- [13] CHENG Q, SHOU L, CHEN C, et al. Application of ultra-high-performance liquid chromatography coupled with LTQ-orbitrap mass spectrometry for identification, confirmation and quantitation of illegal adulterated weight-loss drugs in plant dietary supplements [J]. *Journal of Chromatography B*, 2017, 10(1064): 92-99.
- [14] ZHU F, RUAN L P, MAY Y J, et al. Simultaneous determination of 20 illegally added anti-diabetic chemical components in hypoglycemic and weight-reducing health foods by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Se Pu*, 2014, 32(1): 13-20.
- [15] XING Y, YIN L, LE X, et al. Simultaneous determination of first-line anti-tuberculosis drugs and one metabolite of isoniazid by liquid chromatography/tandem mass spectrometry in patients with human immunodeficiency virus-tuberculosis coinfection [J]. *Heliyon*, 2021, 7(7): e07532.
- [16] SHIN D, KANG H S, KIM H, et al. Multi-class determination of 64 illicit compounds in dietary supplements using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Molecules*, 2020, 25: 4399.
- [17] QING H U, JIAN S, RUI F, et al. Determination of 34 illegally adulterated weight loss compounds in foods by ultra high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2017, 35(6): 594-600.
- [18] 莫永川,陈杨妍.高效液相色谱法快速测定炒零食中3种致泻物质[J]. *食品安全导刊*,2021,12: 82-83.
- [19] 何嘉雯,温家欣,赖宇红,等.高效液相色谱-串联质谱法测定酵素食品中的匹可硫酸钠[J]. *色谱*,2019,37(12): 1331-1336.
- [20] 国家市场监督管理总局.BJS 202213 食品中匹可硫酸钠的测定[S].市场监管总局食品补充检验方法数据库,2022.
- [21] 孙珊珊,王明栋,赵慧男,等.盐析辅助-高效液相色谱快速测定糕点中的禁用色素喹啉黄[J]. *中国食品卫生杂志*, 2023,35(2):198-203.
- [22] GB/T 27404-2008,实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
- [23] SUTO M, KAWASHIMA H, NAKAMURA Y. Determination of organic acids in honey by liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. *Food Analytical Methods*, 2020, 13: 2249-2257.
- [24] ZHANG Y X, ZHAO H N, SUN S S, et al. Efficient optimization and development of two methods for the determination of acrylamide in deep-frying oil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Application of multifactor analysis assessment strategy [J]. *J Sep Sci*, 2023, 46: 2200631.