

SCIEX Triple Quad™系统检测保健食品中75种非法添加药物

A Rapid Screening and Quantitative LC-MS/MS Method of 75 Illegally added drugs in health-care food using SCIEX Triple Quad™ LC-MS/MS system

张崇¹, 宋丽娟², 闫帅², 孙小杰¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹
Zhang Chong¹, Song Lijuan², Yan Shuai², Sun Xiaojie¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹
1SCIEX应用技术中心, 北京; 2山东省公安厅物证鉴定中心, 济南

Keywords: Triple Quad™ LC-MS/MS system, Illegally added drugs, health-care food

前言

保健食品亦称功能性食品, 是指声称具有特定保健功能或者以补充维生素、矿物质为目的的食品, 即适宜于特定人群食用, 具有调节机体功能, 不以治疗疾病为目的, 并且对人体不产生任何急性、亚急性或者慢性危害的食品。受国民收入水平的提高、人口逐渐老龄化等因素影响, 我国的保健食品市场发展非常迅猛。但一些不法商贩利欲熏心, 为了扩大销量、谋取暴利, 在食品中非法添加药物成分以在短时间内产生明显效果, 但很可能造成急性中毒事件, 损害消费者的身体健康。

2017年中国食品药品检定研究院制定了《保健食品中75种非法添加化学药物的检测方法》(BJS 201710)。依照该标准, 本实验采用SCIEX Triple Quad™系统, 建立了快速筛查和定量方法。检测范围涉及保健食品中经常添加的降糖、降血压、安神、减肥、抗疲劳等药物, 具有简单、快速、灵敏度高、准确性好等优点, 为更好的打击危害食品安全犯罪, 保护人民群众身体健康提供帮助。

本方法具有以下特点:

- 1、覆盖度广: 一针进样可检测75种化合物, 覆盖保健食品中经常被非法添加的化学药物。
- 2、前处理简单: 样品经甲醇提取后直接进样, 可有效减少工作量。
- 3、高灵敏度: 75种非法添加药物的灵敏度达到pg级, 满足对市场上保健食品的监管需求。

试验方法

1. 样品前处理

精密称取样品1g(精确至0.0001g), 置于50mL容量瓶中, 加甲醇适量, 超声提取15min, 放冷至室温, 用甲醇定容(若样品中含有油脂, 则将样品提取液在-20℃条件下放置24~48h, 时间可视样品是否澄清而定), 5000r/min离心5min, 上清液经微孔滤膜过滤(0.22μm, 有机相), 取续滤液作为待测液。

2. 液相条件

液相: SCIEX LC系统

色谱柱: Phenomenex Biphenyl (3×100mm, 2.6μm)

流速: 0.3ml/min

柱温: 40℃

进样量: 2μl

梯度洗脱: A相: 水(0.02%甲酸1mM甲酸铵) B相: 乙腈

3. 质谱条件

SCIEX Triple Quad™系统

离子源: ESI源正负切换模式

离子源参数:

IS电压: 5500/-4500V

气帘气: 35psi

雾化气GS1: 55psi

辅助气GS2: 65psi

源温度TEM: 550℃

碰撞气CAD: Medium

时间	A %	B %
0	95	5
0.5	95	5
1	65	35
4	60	40
4.1	60	40
6	55	45
6.1	19	81
8	18	82
8.1	0	100
10	0	100
10.1	95	5
12	95	5

表1. 40种非法添加药物物质谱参数

母离子	子离子	保留时间 (RT, min)	ID	去簇电压 (DP, V)	碰撞能量 (CE, eV)
609.2	195	8.12	利血平-1	95	45
609.2	397	8.12	利血平-2	95	45
528.3	403.2	8.45	格列喹酮-1	40	20
528.3	386	8.45	格列喹酮-2	40	21
505.2	487.3	4.51	羟基豪莫西地那非-1	140	38
505.2	311.2	4.51	羟基豪莫西地那非-2	140	45
505	113.3	8.38	硫代艾地那非-1	115	44
505	327.1	8.38	硫代艾地那非-2	115	41
494.2	369.1	8.15	格列苯脲-1	50	21
494.2	169.1	8.15	格列苯脲-2	50	55
491	352	8.18	格列美脲-1	90	19
491	126.2	8.18	格列美脲-2	90	34
489	72.3	4.93	豪莫西地那非-1	130	90
489	113.3	4.94	豪莫西地那非-2	130	41
489	312.3	4.33	伐地那非-1	130	53
489	151	4.34	伐地那非-2	130	53
475	283.1	4.65	西地那非-1	80	50
475	100	4.64	西地那非-2	80	34
466.9	297.1	4.32	红地那非-1	140	54
466.9	166	4.32	红地那非-2	140	70
460	283.3	8.21	伪伐地那非-1	105	49
460	299.3	8.21	伪伐地那非-2	105	52
460	283.1	8.49	那莫西地那非-1	105	48
460	299.3	8.49	那莫西地那非-2	105	47

母离子	子离子	保留时间 (RT, min)	ID	去簇电压 (DP, V)	碰撞能量 (CE, eV)
453	230.2	8.36	瑞格列奈-1	100	38
453	162	8.36	瑞格列奈-2	100	27
453	113.3	4.10	那红地那非-1	130	44
453	297.3	4.10	那红地那非-2	130	53
446	321.2	7.06	格列吡嗪-1	85	20
446	347.1	7.06	格列吡嗪-2	85	20
445	343	8.08	洛伐他丁羟酸钠-1	100	32
419	343.1	8.14	尼莫地平-1	60	13
419	359.1	8.15	尼莫地平-2	60	22
419	199.2	8.54	辛伐他汀-1	90	18
419	243.2	8.54	辛伐他汀-2	90	19
410.2	238.9	5.90	氨氯地平-1	60	15
410.2	294.9	5.90	氨氯地平-2	60	15
405	199.3	8.40	洛伐他汀-1	79	19
405	285.3	8.40	洛伐他汀-2	79	15
391	185	8.28	美伐他汀-1	50	28
391	159	8.28	美伐他汀-2	51	35
391	262	5.96	氨基他达拉非-1	104	40
391	135.1	5.96	氨基他达拉非-2	104	30
390	268.2	7.31	他达拉非-1	100	20
390	169.2	7.31	他达拉非-2	100	52
389.2	245	3.50	佐匹克隆-1	62	23
389.2	217	3.50	佐匹克隆-2	62	44
389	315	8.30	尼索地平-1	73	15
389	357	8.30	尼索地平-2	73	15
387	199	8.98	脱羟基洛伐他汀-1	108	19
387	173	8.99	脱羟基洛伐他汀-2	108	27
384.1	247.2	3.60	哌唑嗪-1	60	39
384.1	138.2	3.60	哌唑嗪-2	60	43
385.9	340	8.30	非洛地平-1	120	19
385.9	353.8	8.30	非洛地平-2	120	20
367.2	349.2	7.95	格列波脲-1	60	21
367.2	170.1	7.95	格列波脲-2	60	21
361	315.1	8.08	尼群地平-1	80	13
361	329.2	8.08	尼群地平-2	80	20
358	135.1	4.12	罗格列酮-1	110	34
358.8	107.2	4.12	罗格列酮-2	55	35
358.8	119	4.12	罗格列酮-3	55	75
357.2	135.2	5.75	吡格列酮-1	55	39
357.3	119.1	5.75	吡格列酮-2	55	39

母离子	子离子	保留时间 (RT, min)	ID	去簇电压 (DP, V)	碰撞能量 (CE, eV)
356.2	192	4.64	罗通定-1	95	38
355.9	165	4.64	罗通定-2	115	36
355	251	8.02	醋氯芬酸-1	60	21
355	216	8.02	醋氯芬酸-2	60	29
347	315.2	7.83	硝苯地平-1	60	12
347	271.4	7.82	硝苯地平-2	60	16
343.1	308.1	7.05	三唑仑-1	100	36
343.1	239	7.04	三唑仑-2	100	55
330.1	239.1	3.12	青藤碱-1	100	35
330.1	181	3.12	青藤碱-2	100	48
326.1	291.1	5.45	咪达唑仑-1	110	37
326.1	249	5.45	咪达唑仑-2	110	49
324	126.9	7.94	格列齐特-1	81	25
324	109.8	7.94	格列齐特-2	81	25
321.1	302.9	6.06	劳拉西洋-1	100	20
321.1	275	6.07	劳拉西洋-2	100	30
319	225	6.36	酚酞-1	90	29
319	105	6.36	酚酞-2	90	45
317	86	3.31	二氧丙嗪-1	60	32
317.1	167	3.31	二氧丙嗪-2	60	28
316	270	6.81	氯硝西洋-1	90	35
316	214	6.81	氯硝西洋-2	90	52
309.1	281.1	6.95	阿普唑仑-1	100	39
309.1	205	6.95	阿普唑仑-2	100	55
306.2	236.2	6.17	扎来普隆-1	55	38
306.1	264.2	6.17	扎来普隆-2	55	30
300.1	283	4.83	氯氮卓-1	40	20
300.1	241.1	4.83	氯氮卓-2	60	36
295.1	192	6.60	艾司唑仑-1	40	30
295.1	267.3	6.60	艾司唑仑-2	70	34
287.1	241	5.85	奥沙西洋-1	90	35
287	162.9	5.86	奥沙西洋-2	90	50
285	222.1	8.02	地西洋-1	50	36
285	257.1	8.01	地西洋-2	50	30
282.1	254	6.38	硝西洋-1	60	30
282.1	236	6.37	硝西洋-2	60	35
280.2	125	7.51	西布曲明-1	50	33
280	138.9	7.52	西布曲明-2	50	22
278.3	58.1	4.06	文拉法辛-1	40	40
278.2	259.9	4.06	文拉法辛-2	40	17

母离子	子离子	保留时间 (RT, min)	ID	去簇电压 (DP, V)	碰撞能量 (CE, eV)
275.2	230.1	4.35	氯苯那敏-1	50	22
275.1	167.1	4.35	氯苯那敏-2	50	45
274.1	154	5.15	氯美扎酮-1	61	23
274	209	5.15	氯美扎酮-2	61	21
271.1	172.1	6.87	甲苯磺丁脲-1	72	19
271.1	155.1	6.88	甲苯磺丁脲-2	72	19
267.1	144.9	2.98	阿替洛尔-1	71	30
267.1	190	2.98	阿替洛尔-2	71	27
266	125	6.87	N-单去甲基西布曲明-1	62	40
266	138.9	6.87	N-单去甲基西布曲明-2	62	30
252.2	125	6.39	N,N-双去甲基西布曲明-1	50	50
252	139	6.38	N,N-双去甲基西布曲明-2	50	20
240.2	148.1	2.98	沙丁胺醇-1	68	24
240	222.1	2.98	沙丁胺醇-2	68	14
233.3	174.1	4.01	褪黑素-1	68	18
233.1	158.9	4.01	褪黑素-2	68	34
232	159	4.13	芬氟拉明-1	120	35
232	109	4.14	芬氟拉明-2	100	60
230	160	3.19	可乐定-1	80	47
230	145	3.19	可乐定-2	80	51
218.1	172	3.41	卡托普利-1	60	17
218	116	3.41	卡托普利-2	60	32
206	105.1	3.23	苯乙双胍-1	80	31
206	164.2	3.23	苯乙双胍-2	80	30
166.1	133	3.06	麻黄碱-1	40	25
166	148	3.05	麻黄碱-2	40	19
158.1	60.2	3.01	丁二胍-1	75	23
158	116.1	3.01	丁二胍-2	75	23
158.1	95	3.18	氨甲环酸-1	63	20
158	67.1	3.18	氨甲环酸-2	63	35
158	123	3.18	氨甲环酸-3	63	14
130.3	60.2	1.51	二甲双胍-1	45	20
130	71.2	1.51	二甲双胍-2	45	30
124.1	78	3.01	烟酸-1	70	28
124.1	52	3.01	烟酸-2	80	57
329	205	5.26	呋塞米-1	-109	-26
329	285	5.26	呋塞米-2	-109	-21
295.8	268.8	3.36	氢氯噻嗪-1	-60	-33
296	204.9	3.36	氢氯噻嗪-2	-60	-33
237.1	194.1	5.48	司可巴比妥-1	-90	-18

母离子	子离子	保留时间 (RT, min)	ID	去簇电压 (DP, V)	碰撞能量 (CE, eV)
237	85	5.46	司可巴比妥-2	-90	-18
231.1	188	4.27	苯巴比妥-1	-80	-15
231	85	4.27	苯巴比妥-2	-80	-15
225.1	182.1	4.96	异戊巴比妥-1	-80	-17
225.1	85	4.96	异戊巴比妥-2	-80	-17
183.1	85	3.34	巴比妥-1	-80	-16
183.1	140.1	3.34	巴比妥-2	-80	-17
421	319.1	8.09	洛伐他汀羟酸钠NEG-1	-120	-25
421	101	8.09	洛伐他汀羟酸钠NEG-2	-120	-28

同分异构体分离良好 (见图2)

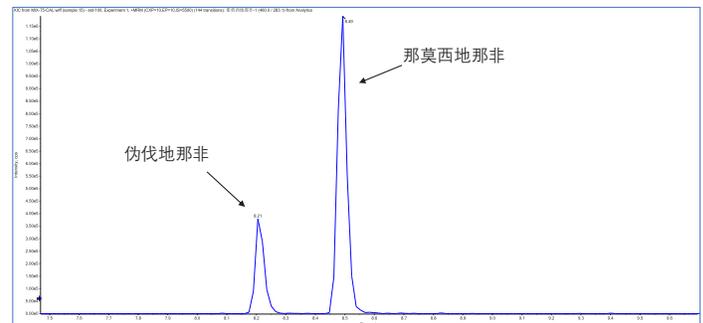


图2. 同分异构体伪伐地那非和那莫西地那非的色谱图

实验结果

1. 75种非法添加药物的典型色谱图 (见图1)

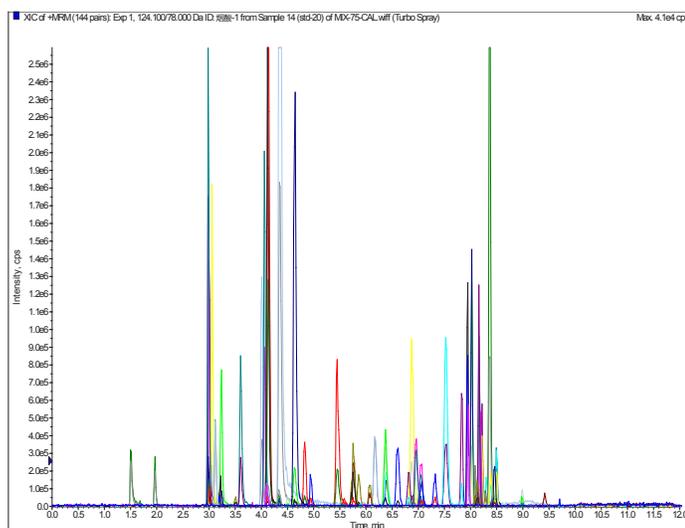


图1. 保健食品中75种非法添加药物的色谱图

总结

本文在SCIEX Triple Quad™系统上, 建立了一套测定保健食品中常见的75种非法添加药物的LC-MS/MS检测方法。

本方法灵敏度高, 可满足我国对保健食品中非法添加药物的检测需求; 采用甲醇提取, 离心后直接上样的前处理方式, 回收率高, 可用于日常对保健食品的安全风险评估。

参考文献

- 《保健食品中75种非法添加化学药物的检测方法》(BJS 201710)

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息, 请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标, 也包括相关的标识、标志的所有权, 归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2022 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15281-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)