

Triple Quad™ 3500质谱仪快速测定地沟油的LC-MS/MS方法

The LC-MS/MS Method for illegal cooking oil analysis by Triple Quad™ 3500

贾彦波, 翟南南, 刘婷

Yanbo Jia, Nannan Zhai, Ting Liu

SCIEX中国应用支持中心

SCIEX China Application Support Center, Shanghai, China;

Key Words: illegal cooking oil; 3500 mass spectrometry

引言

地沟油, 泛指在生活中存在的各类劣质油, 如回收的食用油、反复使用的炸油等, 地沟油最大来源为城市大型饭店下水道的隔油池, 长期食用可能会引发癌症, 对人体的危害极大。但如何准确检测地沟油一直以来都是非常具有挑战的课题, 某公安干警发现通过检测辣椒碱来确定地沟油的方法, 该方法通过了卫生部国家食品风险评估中心组织的多轮盲测考核, 最终从281个科研院所和个人提交的315项地沟油检测方法中脱颖而出, 被确定为四种地沟油检测方法之一, 并向公安部、质监和工商总局等国家十一部委推广使用, 在多地地沟油炼制食用油案件中起到关键证据作用。2018年2月24日 总局关于发布《食用油脂中辣椒素的测定》食品补充检验方法的公告(2018年第26号), 本文在Triple Quad™ 3500液相串联质谱仪建立了该方法, 该方法灵敏度和重现性完全满足公告方法的要求。

仪器设备:

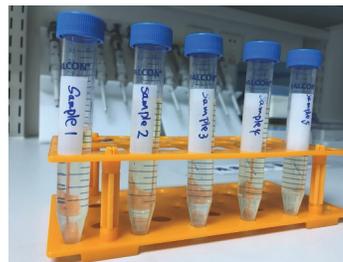


SCIEX ExionLC™液相和Triple Quad™ 3500质谱系统

1 实验方法

1.1 前处理方法

1.1.1 提取: 准确称取1 g样品于15 mL离心管中, 加入1 mL二氯甲烷, 再加入3 mL 2%氢氧化钠溶液, 涡旋提取10 min



1.1.2 4000 rpm离心10分钟, 取上层液



1.1.3 残留有机相再用3 mL 2%氢氧化钠溶液重复提取一次, 合并水相, 再用稀硫酸溶液调节pH至2-3之间后进行固相萃取操作

1.1.4 净化

(1) 活化: 1 mL乙腈淋洗3次PEP-2 (Agela) SPE小柱, 再用1 mL纯水淋洗2次进行活化

(2) 上样: 将调节完pH值的水相提取液加入小柱, 流速保

持每秒1-2滴

- (3) 淋洗：以1 mL超纯水淋洗2次，弃去流出液
- (4) 洗脱：最终以3 mL乙腈洗脱3次。
- (5) 吹干复溶：40 °C下用氮气将乙腈洗脱液吹干，用0.5 mL甲醇溶解后置于进样小瓶供LC-MS/MS测定

1.2 液相色谱条件

色谱柱：Kinetex 2.6 μm C18, 50 × 3.00 mm

流动相A：水（0.1% FA）

流动相B：乙腈（0.1% FA）质谱条件

梯度洗脱：

Time (min)	A (%)	B (%)
0.00	85	15
1.00	85	15
3.00	10	90
5.00	10	90
5.10	85	15
7.00	85	15

1.3 质谱方法

扫描模式：多反应监测（MRM），正离子扫描，MRM离子对见表1

ESI离子源参数：

喷雾电压（IS）：5500 V；

离子源温度：600 °C；

气帘气（CUR）：25psi；

碰撞气（CAD）：7 psi；

雾化气（GS1）：50 psi；

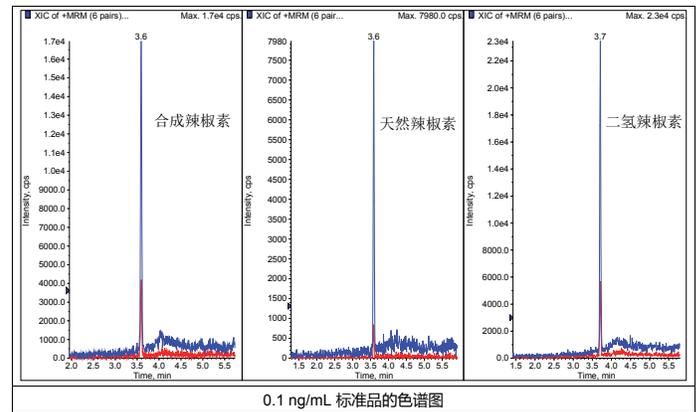
辅助雾化气（GS2）：60 psi

表1. MRM离子对信息。

化合物	Q1	Q3	DP	CE
天然辣椒素	306.2	137.1	87	28
	306.2	182.1	87	16
合成辣椒素	294.2	137.1	87	31
	294.2	122.1	87	54
二氢辣椒素	308.2	137.1	87	20
	308.2	122	85	60

2 实验结果

2.1 合成辣椒素、天然辣椒素和二氢辣椒素标准品溶液色谱图



2.2 标准曲线及样本测定结果

Sample Name	Sample Type	Component Name	Component Group Name	Actual Concentration	Area	Retention Time	Used	Calculated Concentration	Accuracy
0.01	Standard	Capsaicin 1	Capsaicin	0.01	2.19263	3.59	[x]	0.01	107.64
0.02	Standard	Capsaicin 1	Capsaicin	0.02	3.10563	3.59	[x]	0.02	86.60
0.05	Standard	Capsaicin 1	Capsaicin	0.05	7.29763	3.59	[x]	0.05	94.80
0.1	Standard	Capsaicin 1	Capsaicin	0.10	1.41564	3.59	[x]	0.10	96.58
0.2	Standard	Capsaicin 1	Capsaicin	0.20	2.97964	3.59	[x]	0.21	104.41
0.5	Standard	Capsaicin 1	Capsaicin	0.50	7.49864	3.59	[x]	0.53	106.62
1	Standard	Capsaicin 1	Capsaicin	1.00	1.47765	3.59	[x]	1.05	105.50
2	Standard	Capsaicin 1	Capsaicin	2.00	3.03165	3.58	[x]	2.17	108.52
5	Standard	Capsaicin 1	Capsaicin	5.00	6.92765	3.59	[x]	4.97	99.32
10	Standard	Capsaicin 1	Capsaicin	10.00	1.25566	3.59	[x]	9.00	90.01
Sample1	Unknown	Capsaicin 1	Capsaicin	N/A	N/A	N/A	[x]	N/A	N/A
Sample2	Unknown	Capsaicin 1	Capsaicin	N/A	N/A	N/A	[x]	N/A	N/A
Sample3	Unknown	Capsaicin 1	Capsaicin	N/A	N/A	N/A	[x]	N/A	N/A
Sample4	Unknown	Capsaicin 1	Capsaicin	N/A	N/A	N/A	[x]	N/A	N/A
Sample5	Unknown	Capsaicin 1	Capsaicin	N/A	1.71365	3.58	[x]	1.32	N/A

天然辣椒素定量限在 0.01 ng/mL 以下，5 号样本测定为 1.22 ng/mL

Sample Name	Sample Type	Component Name	Component Group Name	Actual Concentration	Area	Retention Time	Used	Calculated Concentration	Accuracy
0.01	Standard	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	0.01	4.89363	3.70	[x]	0.01	97.86
0.02	Standard	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	0.02	9.94663	3.70	[x]	0.02	106.23
0.05	Standard	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	0.05	2.14064	3.71	[x]	0.05	94.19
0.1	Standard	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	0.10	4.50564	3.71	[x]	0.10	100.50
0.2	Standard	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	0.20	8.83264	3.70	[x]	0.20	99.08
0.5	Standard	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	0.50	2.42065	3.70	[x]	0.54	108.51
1	Standard	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	1.00	4.43265	3.71	[x]	1.00	99.34
2	Standard	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	2.00	9.48565	3.70	[x]	2.14	106.77
5	Standard	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	5.00	2.14966	3.70	[x]	4.85	96.99
10	Standard	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	10.00	3.98466	3.71	[x]	8.99	89.92
Sample1	Unknown	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	N/A	N/A	N/A	[x]	N/A	N/A
Sample2	Unknown	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	N/A	N/A	N/A	[x]	N/A	N/A
Sample3	Unknown	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	N/A	N/A	N/A	[x]	N/A	N/A
Sample4	Unknown	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	N/A	N/A	N/A	[x]	N/A	N/A
Sample5	Unknown	Dihydrocapsaicin 2	Dihydrocapsaicin	N/A	3.42165	3.70	[x]	0.77	N/A

二氢辣椒素定量限在 0.01 ng/mL 以下，5 号样本测定为 0.77 ng/mL

Sample Name	Sample Type	Component Name	Component Group Name	Actual Concentration	Area	Retention Time	Used	Calculated Concentration	Accuracy
0.01	Standard	Nonivamide 1	Nonivamide	0.01	4.29763	3.59	[x]	0.01	102.91
0.02	Standard	Nonivamide 1	Nonivamide	0.02	6.89563	3.59	[x]	0.02	91.52
0.05	Standard	Nonivamide 1	Nonivamide	0.05	1.74364	3.59	[x]	0.05	102.90
0.1	Standard	Nonivamide 1	Nonivamide	0.10	3.48564	3.59	[x]	0.11	105.59
0.2	Standard	Nonivamide 1	Nonivamide	0.20	6.63364	3.59	[x]	0.20	101.91
0.5	Standard	Nonivamide 1	Nonivamide	0.50	1.68965	3.59	[x]	0.52	104.59
1	Standard	Nonivamide 1	Nonivamide	1.00	3.23565	3.59	[x]	1.01	100.73
2	Standard	Nonivamide 1	Nonivamide	2.00	6.60465	3.58	[x]	2.06	102.86
5	Standard	Nonivamide 1	Nonivamide	5.00	1.57366	3.59	[x]	4.92	98.46
10	Standard	Nonivamide 1	Nonivamide	10.00	2.83866	3.59	[x]	8.85	88.52
Sample1	Unknown	Nonivamide 1	Nonivamide	N/A	N/A	N/A	[x]	N/A	N/A
Sample2	Unknown	Nonivamide 1	Nonivamide	N/A	N/A	N/A	[x]	N/A	N/A
Sample3	Unknown	Nonivamide 1	Nonivamide	N/A	N/A	N/A	[x]	N/A	N/A
Sample4	Unknown	Nonivamide 1	Nonivamide	N/A	N/A	N/A	[x]	N/A	N/A
Sample5	Unknown	Nonivamide 1	Nonivamide	N/A	N/A	N/A	[x]	N/A	N/A

合成辣椒素定量限在 0.01 ng/mL 以下，在 5 个样本中均为检出

5 号样本中天然辣椒素含量 0.61 μg/kg，二氢辣椒素含量 0.39 μg/kg，总量 1.0 μg/kg，提示该样本存在使用餐厨回收油脂的可能。

3 小结

本文采用Triple Quad™ 3500质谱系统建立了快速检测地沟油的LC-MS/MS方法。该方法分析时间短、灵敏度高，足以2018年2月24日总局关于发布《食用油脂中辣椒素的测定》食品补充检验方法的公告。

For Research Use Only. Not for use in Diagnostic Procedures.

Trademarks and/or registered trademarks mentioned herein are the property of AB Sciex Pte. Ltd., or their respective owners, in the United States and/or certain other countries.

RUO-MKT-02-10278-ZH-A

AB SCIEX™ is being used under license.

© 2019 DH Tech. Dev. Pte. Ltd.



SCIEX中国公司

北京分公司
地址：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

上海公司及亚太区应用支持中心
地址：上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419 7200
传真：021-2419 7333

广州分公司
地址：广州市天河区珠江江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510 0200
传真：020-3876 0835

全国免费垂询电话：800 820 3488，400 821 3897 网址：www.sciex.com.cn 微博：@SCIEX