

染料、植物提取液及纺织品中植物染料的定量及定性分析

Quantitation and Qualification of Vegetable Dyes in Dyestuff, Plant Extract and Textiles by LC-MS/MS

陈玉锟, 刘冰洁, 郭立海

Chen Yukun, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX中国应用技术中心

Key word: Vegetable dyes, QTRAP®, MRM-IDA-EPI

前言

植物染色在我国具有悠长的历史, 其始于轩辕皇帝时期, 兴于秦汉。进入近代后, 人工合成染料因其色谱齐全, 且具有良好的光泽和色牢度而迅速普及。但某些人工合成染料会释放出有毒有害物质, 如芳香胺, 从而危害人体健康。并且染色过程中产生的大量废水也对环境带来巨大负担。在可持续时尚理念下, 作为天然有机染料, 植物染色满足人们对纺织服装产品绿色环保、防护保健等功能需求, 市场对植物染料染色产品需求逐渐增加。

我国与植物染料相关的标准有^[1-4]: FZ/T 73065-2020《植物染料染色针织服装》、FZ/T 13054-2021《天然染料染色棉制品》、T/CTES 1007-2018《纺织用植物染料靛蓝》, 和 T/CTES 1037-2021《纺织用植物染料茜草染料》。以上标准除了T/CTES 1007-2018外均使用液质法进行测量, 充分体现了液质是植物染料判定和鉴别的重要工具。其中测定的植物染料种类最多的 FZ/T 73065-2020《植物染料染色针织服装》使用的是高分辨质谱, 通过对待测样品与标准品的二级碎片进行比对从而达到定性目的。不止高分辨质谱, SCIEX QTRAP®质谱同样能起到定性作用。

SCIEX QTRAP®质谱系统是将行业标准的三重四极杆质谱技术与专利的线性加速离子阱技术完美结合; 不仅具有这两类质谱的所有扫描模式, 还提供多种独特的复合功能。其质量分析器可在两类质谱的工作模式之间进行瞬时切换, 故可智能化的实现一针进样, 同时获得不同扫描模式下的数据。本实验应用QTRAP®质谱系统独有的MRM_IDA_EPI的扫描模式, 实现一针进样, 可实现同时对植物染料进行定性及高灵敏度的定量分析。

实验方法

样品前处理

染料: 染料样品用相应溶剂溶解后, 用甲醇稀释后待上样。

植物提取液: 离心或过0.22 μm滤膜待上样。

纺织品: 纺织品剪成约5 × 5 mm的碎片, 准确称取1 g (精确至0.01 g) 样品于玻璃容器中, 加入10 mL 70%甲醇水超声提取后, 上清液过0.22 μm 滤膜后上机检测。

液相条件

液相色谱仪: SCIEX ExionLC™系统

色谱柱: C8柱

流速: 0.4 mL/min

流动相A: 水 (0.2%甲酸) 流动相B: 乙腈 (0.2%甲酸)

柱温: 40°C

洗脱程序: 梯度洗脱 (如表1)

表1. 流动相洗脱程序

Time (min)	A%	B%
0	90	10
3	5	95
5	5	95
5.1	90	10
7	90	10

气帘气 (CUR) : 35 psi 碰撞气 (CAD) : 9 (Medium)
 离子源温度 (TEM) : 600 °C 离子喷雾电压 (IS): 5500/ -4500 V
 雾化气 (Gas1) : 65 psi 辅助加热气 (Gas2) : 75 psi

表2. 33种植物染料离子对信息表

检测模式	化合物名称	Q1	Q3	DP	CE
正模式	小檗碱	336.1	320.2	101	41
		336.1	278.1	101	61
	花青素	287	121	115	42
		287	153	115	48
	胡桃醌	175	147.2	80	29
		175	91.2	80	34
	靛蓝	263.1	206.1	120	48
		263.1	77	120	70
	大叶茜草素	285	253	85	20
		285	225	85	26
	靛玉红	263	245	160	37
		263	219	160	35
	乙酰紫草素	331	99	80	39
		331	331	80	11
	大黄素甲醚	285.1	168	122	52
		285.1	139	122	79
	矢车菊苷	449.1	287.1	90	26
		449.1	137.2	90	73
	茜素	239	210	-105	-42
		239	211	-105	-34
去甲氧基姜黄素	337	119	-83	-39	
	337	217	-75	-20	
姜黄素	367.2	217	-80	-16	
	367.2	134.1	-80	-47	
黄芩素	269.2	195	-120	-36	
	269.2	222.9	-120	-32	
山萘酚	285	185	-100	-39	
	285	159	-134	-45	
二氢槲皮素	302.9	284.9	-107	-19	
	302.9	124.9	-107	-29	
负模式	桑色素	301	273	-120	-19
		301	125	-120	-29
	苏木素	301	179	-120	-29
		301	136.1	-120	-51
	巴西苏木素	284.9	163	-117	-32
		284.9	121.1	-117	-41
	紫草素	287	218	-74	-21
		287	189.7	-74	-37
	芦丁	609	300	-160	-48
		609	271	-160	-63
	槲皮素	301	160	-120	-32
		301	179	-120	-28
	甲基异茜草素	253.1	223	-120	-59
		253.1	225	-120	-33
	表儿茶素没食子酸酯	441.1	168.9	-100	-30
		441.1	289.1	-100	-29
	表儿茶素	289	245	-100	-21
		289	109	-100	-37
	表没食子儿茶素食子酸酯	457.2	169	-240	-22
		457.2	125	-240	-60
表没食子儿茶素	305.1	125	-100	-28	
	305.1	167	-100	-35	
大黄酸	283	211	-55	-35	
	283	239	-55	-44	
芦荟大黄素	269	239	-120	-44	
	269	240	-120	-29	
大黄酚	253	224	-80	-47	
	253	209	-80	-36	
大黄素	269	241	-120	-40	
	269	225	-120	-37	
没食子酸	169	125	-77	-19	
	169	79	-77	-32	
羟基茜草素	255	129	-110	-45	
	255	227	-110	-41	
藏花素I	975.4	651.3	-120	-35	
	975.4	327.1	-120	-45	

实验结果

1. 标准曲线及灵敏度结果

33种植物染料在 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内均具有良好的线性关系，相关系数 $r > 0.998$ 。

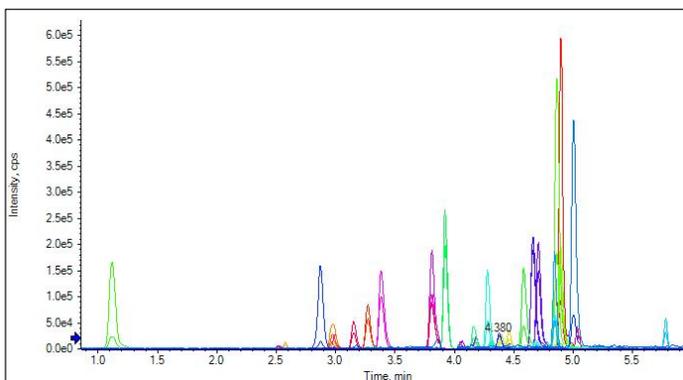


图1. 33种植物染料的提取离子流色谱图

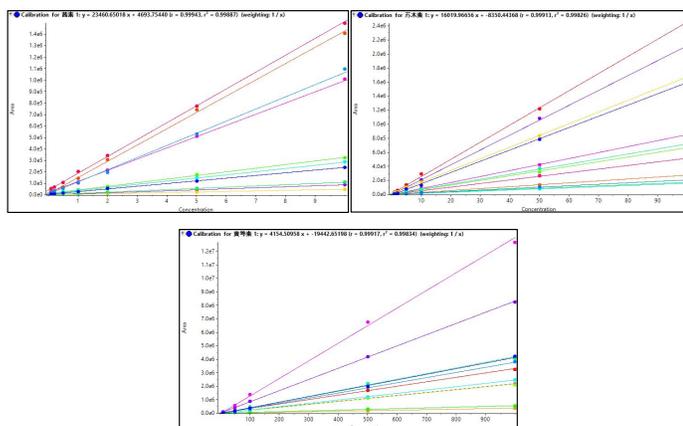


图2. 33种植物染料的标准曲线图

2. 重复性

位于定量限附近浓度的标准品连续进样6针，33种植物染料峰面积的标准偏差均在2%以内，仪器的稳定性良好（表3）。

3 利用QTRAP®的MRM-IDA-EPI的复合扫描模式同时定量定性分析

MRM模式采集到的数据可进行定量、还可根据保留时间和二级碎片离子比率辅助定性。EPI数据可得到疑似目标物的二级谱图

表3. 33种植物染料连续进样重复性

化合物名称	连续进样峰面积的标准偏差 (%)
小檗碱	0.69
花青素	1.37
胡桃醌	1.28
靛蓝	1.56
大叶茜草素	1.96
靛玉红	1.39
乙酰紫草素	1.87
大黄素甲醚	0.89
矢车菊苷	1.73
茜素	1.56
去甲氧基姜黄素	1.82
姜黄素	1.30
黄芩素	1.93
山芩酚	1.65
二氢槲皮素	1.88
桑色素	1.93
苏木素	1.78
巴西苏木素	1.84
紫草素	1.24
芦丁	0.88
槲皮素	1.35
甲基异茜草素	1.67
表儿茶素没食子酸酯	1.52
表儿茶素	1.23
表没食子儿茶素食子酸酯	1.29
表没食子儿茶素	1.54
大黄酸	1.67
芦荟大黄素	1.59
大黄酚	1.66
大黄素	1.78
没食子酸	1.88
羟基茜草素	1.22
藏花素I	1.38

从而进行更准确的定性。SCIEX OS软件可基于样本实测二级全谱与标准品谱库进行自动比对。如图3，在杏叶提取液染色的布料中提取得到槲皮素。结果显示，保留时间和离子比率判定通过，且实测二级谱图与数据库匹配Purity得分为94.3分。由标准曲线定量浓度为126 µg/kg。该扫描模式使得即使在复杂基质中的低浓度化合物仍可获得高灵敏度的二级碎片全谱，可帮助更好的排除鉴别假阳性和假阴性，保证定性结果的准确无误。

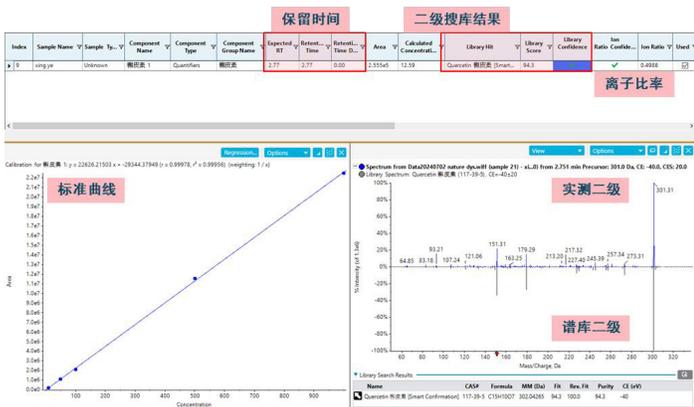


图3. OS软件同步定性定量的界面

4 利用SCIEX QTOF系统进行更多植物染料的挖掘

如果想进行更多植物染料的挖掘，可使用SCIEX QTOF进行筛查。SCIEX OS软件可自动根据一级质量偏差 (< 5ppm)、同位素分布及与SCIEX天然产物二级谱库匹配情况“三大关”进行筛查验证。如图所示，杏叶提取液染色的布料中又发现了额外多种植物染料：山柰酚-3-O- α -L-吡喃阿拉伯糖苷和蒽薹苷等，一级质量偏差都在2 ppm以内。

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. 或在美利和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2024 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-32399-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
广州国际生物岛星环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017
官方微信: SCIEX-China

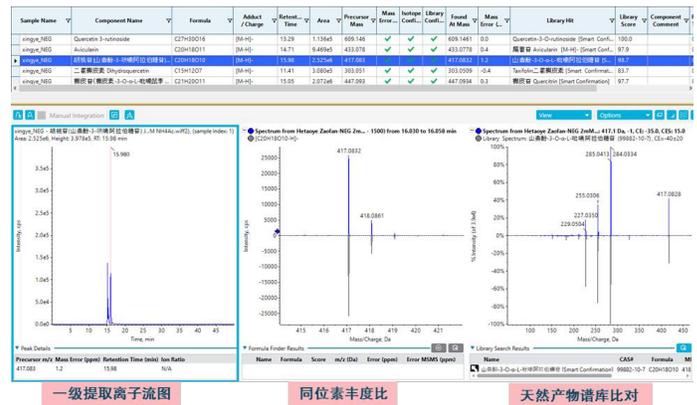


图4. “三大关”助力植物染料的筛查验证

总结

该方法建立了完整的对植物染料定性定量的方案。SCIEX QTRAP®系统的MRM_IDA_EPI复合扫描模式可对染料、植物提取液及纺织品中33种植物染料进行快速定量及定性。一针进样能同时得到高质量的MRM和EPI数据。且方法检测的化合物种类多、灵敏度高、重复性好、准确度高。SCIEX QTOF系统可根据一级质量偏差 (< 5ppm)、同位素分布及与二级谱库匹配情况“三大关”对植物染料进行筛查验证。

参考文献

- [1] FZ/T 73065-2020 植物染料染色针织服装[S].
- [2] FZ/T 13054-2021 天然染料染色棉制品[S].
- [3] T/CTES 1007-2018 纺织用植物染料 靛蓝[S].
- [4] T/CTES 1037-2021 纺织用植物染料 茜草染料[S].