

应用QTRAP®系统对南美白对虾不同贮藏时期虾青素酯氧化物进行定性定量分析

Qualitative and Quantitative Analysis of Astaxanthin Oxides in *Litopenaeus vannamei* at Different Storage Stages Using the QTRAP® System

刘蓉¹, 李德阳², 孙小杰¹, 杨总¹, 刘冰洁¹

Liu Rong¹, Li Deyang², Sun Xiaojie¹, Yang Zong¹, Liu Bingjie¹

¹ SCIEX Application Support Center, China

² Liaoning Province Key Laboratory for Marine Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian

关键词: QTRAP®, 虾青素, 定性定量

引言

南美白对虾是一种广泛养殖的甲壳类动物, 占全球养殖虾总产量的近 80%。近年来, 即食南美白对虾因其方便, 便携及独特风味而受到消费者的青睐。然而, 即食虾的感官特性尤其是颜色, 在贮藏过程中容易恶化, 这直接影响产品销售和消费者的购买欲望。虾青素 (Astaxanthin AST) 是南美白对虾体内的天然色素, 在自然界中主要以游离态和酯化态两种形态存在, 游离态为天然存在形式, 酯化态则是虾青素与脂肪酸结合形成的酯类化合物。在受热、光照和氧气等加工条件下, 它可以转化为Z异构体及其他氧化物, 易发生氧化和异构化反应, 这会致使即食虾的橙红色泽褪去, 因此分析虾青素氧化产物的变化模式和机制, 为虾类产品的加工改进和护色提供理论依据。

本文通过使用SCIEX QTRAP®系统建立了虾青素酯氧化产物的快速检测方法, QTRAP®系统是将传统的三重四级杆技术与专利的线性加速离子阱技术相结合, 其能够瞬间从三重四级杆模式切换到线性加速离子阱模式, 提供了多种独有的复合型扫描模式, 在定量的同时达到定性的目的, 使数据结果更为可靠。



图1. SCIEX ExinoLC AD+QTRAP®系统

实验方法

1. 前处理流程

将即食南美白对虾分别在 40°C 下贮藏 0、15、30 和 45 天。取 30 g 即食虾, 用破壁机以 5000 rpm 的转速搅拌 1 min。将切碎的虾肉与含有 0.1% 丁基羟基甲苯 (BHT) 的混合溶剂 (甲醇:乙酸乙酯:轻质石油醚, 1:1:1, v/v/v) 混合, 溶剂体积为虾肉体积的三倍。以 5000rpm 的转速均质 20 秒, 充分沉淀后收集上清液, 并萃取

三次，合并的上清液。在 4℃下，以3000 g离心 5 min，收集上清液。加入 30mL 饱和氯化钠溶液并充分混合。收集有机层，在氮气下干燥，在-80℃的冰箱中储存，使用时复溶溶液为二氯甲烷。

2. 液相条件

液相：SCIEX ExionLC AD系统

色谱柱：KB C18 (3.0 mm × 100 mm, 2.6 μm)

流动相：A相为水含0.1%甲酸，B相为甲醇

流速：0.6mL/min

柱温：40℃

洗脱梯度见表1

表1. 流动相洗脱程序

时间 (min)	A %	B %
1	20	80
4	0	100
8	0	100
8.01	20	80
10	20	80

3. 质谱条件

扫描模式：APCI+

NC针电流：3 uA 气帘气：35psi 雾化气GS1：55psi

源温度TEM：500℃ 碰撞气CAD：9psi

实验结果

1. 样品中虾青素酯氧化物的谱图及不同贮藏时期的含量变化

通过分析虾青素和虾青素酯氧化产物的含量来评估氧化水平。图 2A-B 显示了即食对虾在储存 45 天后，AST 和 AST-DHA 酯氧化产物的色谱图，鉴定出的主要氧化产物为Apo-14'-astaxanthinal和Apo-7-astaxanthinone DHA ester。如图 2C-D 所示，AST 的氧化产物水平在储存期间均呈现出随时间增加的趋势。

2. 通过MRM-IDA-EPI模式推断化合物碎裂规律

一针进样，在MRM准确定量的同时通过EPI模式了解化合物碎裂过程，为后续推断更多氧化产物奠定基础。

表2. 7种虾青素酯氧化物离子对信息

化合物名称	母离子	子离子	去簇电压 DP, V	碰撞能量 CE, V
Apo-13-astaxanthinone	289.1	91	50	62
	289.1	79	50	57
Apo-14'-astaxanthinal	341.2	109	75	25
	341.2	95.1	75	26
	315.2	259.1	50	22
Apo-15-astaxanthinal	315.2	95	50	23
	315.2	57.1	50	45
Apo-9-astaxanthinal DHA ester	533.5	515.4	75	26
	533.5	487.4	75	26
Apo-7-astaxanthinone DHA ester	493.4	475.4	80	20
	493.4	209.2	80	28
Apo-13-astaxanthinone DHA ester	599.5	263.2	80	33
	599.5	95.2	80	76
Apo-12'-astaxanthinal DHA ester	691.5	471.4	55	32
	691.5	149	55	39

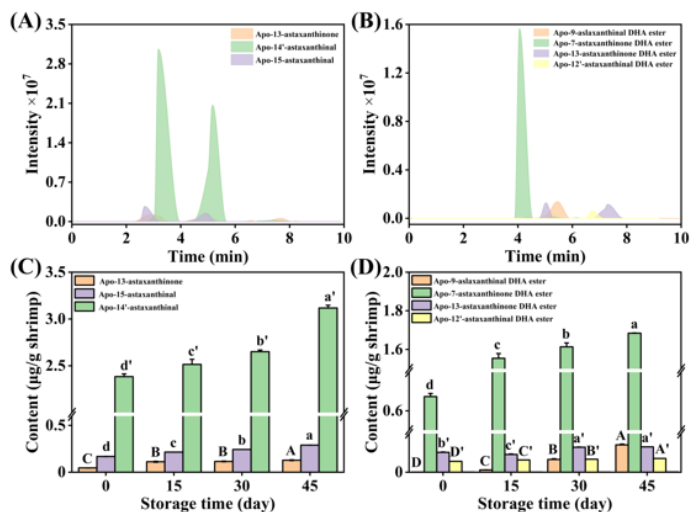


图2. 虾青素氧化物酯色谱图及不同贮藏天数下的含量变化

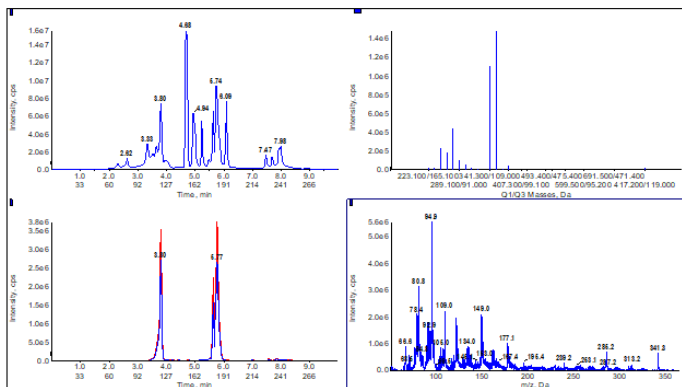


图3. 虾青素酯氧化物的MRM-IDA-EPI谱图

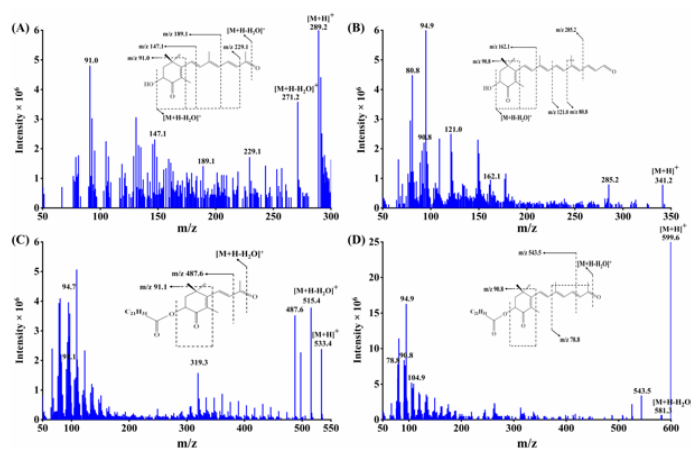


图4. EPI谱图: Apo-13-astaxanthinone (A), Apo-14'-astaxanthinal (B), Apo-13-astaxanthinone DHA ester (C), and Apo-9'-astaxanthinal DHA ester (D)

总结

本文采用SCIEX QTRAP®系统建立了7种虾青素酯氧化物的定量定性方法。该方法通过使用QTRAP®系统中独特的复合扫描模式，一针进样即可实现在准确定量的同时对化合物进行定性，通过EPI模式得到丰富的子离子信息，可用于分析化合物的碎裂规律，为后续更多未知物的检测奠定基础。

参考文献

- [1] Li N, Fan X, Wang Y, et al. Investigation of isomerization and oxidation of astaxanthin in ready-to-eat *Litopenaeus vannamei* during accelerated storage[J]. Food Research International, 2024, 195(000):10. DOI:10.1016/j.foodres.2024.114983.

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。

© 2025 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-35588-A

SCIEX中国

北京分公司
北京市昌平区生命科学园科学园路
18号院A座一层
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