

实验技术与方法

分散微固相萃取-超高效液相色谱-高分辨质谱法
测定火锅底料中罂粟壳生物碱张弛¹,任君^{2,3},陈达炜²,赵云峰²,吴永宁^{1,2}(1. 山东农业大学, 山东 泰安 271018; 2. 国家食品安全风险评估中心,
北京 100021; 3. 乌海市检验检测中心, 内蒙古 乌海 016000)

摘要:目的 建立火锅底料中5种罂粟壳生物碱的超高效液相色谱-高分辨质谱检测方法。方法 样品经基于强阳离子交换吸附剂(PCX)的分散微固相萃取(DMSPE)提取和净化后,以0.1%甲酸水溶液-0.1%甲酸乙腈为流动相进行梯度洗脱,HSS T3色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm)分离,高分辨质谱平行反应监测模式采集,外标法定量。结果 在给定的浓度范围内,5种罂粟壳生物碱呈良好的线性关系($R^2>0.999$);方法检出限为0.1~0.3 μg/kg,定量限为0.4~1.0 μg/kg。火锅底料在1、10、100 μg/kg不同加标水平中的回收率在78.5%~104.2%之间,日内精密度(RSD_r)在1.8%~6.8%之间,日间精密度(RSD_R)在4.9%~13.7%之间。结论 本方法采用以PCX为吸附剂的DMSPE净化技术,在保证有效净化的基础上,简单快速、成本较低,方法灵敏度高、重现性好,可应用于固体和半固体火锅底料中5种罂粟壳生物碱的定性定量检测。

关键词:火锅底料; 罂粟壳; 非法添加; 分散微固相萃取; 超高效液相色谱-高分辨质谱; 基质效应
中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2021)01-0029-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2021.01.006

Determination of poppy shell alkaloids in hot pot condiment by ultra-high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry coupled with dispersive micro solid-phase extractionZHANG Chi¹, REN Jun^{2,3}, CHEN Dawei², ZHAO Yunfeng², WU Yongning^{1,2}(1. Shandong Agricultural University, Shandong Tai'an 271018, China;
2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China;
3. Wuhai Inspection and Testing Center, Inner Mongolia Wuhai 016000, China)

Abstract: Objective To develop an analytical method for determination of 5 kinds of poppy shell alkaloids in hot pot condiment by ultra-high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted and cleaned up based on dispersive micro solid-phase extraction (DMSPE) using strong cationic exchange adsorbent (PCX). The chromatographic separation of alkaloids was performed on an HSS T3 column (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) using 0.1% formic acid aqueous solution and acetonitrile with 0.1% formic acid as the mobile phase with gradient elution. The alkaloids were analyzed by high resolution mass spectrometry using parallel reaction monitoring mode and the external standard method was selected for quantitative analysis. **Results** Five kinds of alkaloids showed a good linearity in a certain concentration range with relative coefficient of $R^2>0.999$. Limits of detections (LODs) were in the range of 0.1-0.3 μg/kg, and limits of quantitations (LOQs) were in the range of 0.4-1.0 μg/kg. At the spiked levels of 1, 10, 100 μg/kg, the recoveries of alkaloids in hot pot condiment were from 78.5% to 104.2%, with the intra-day precision (RSD_r) of 1.8%-6.8% and the inter-day precision (RSD_R) of 4.9%-13.7%. **Conclusion** Using DMSPE cleanup technique with PCX as adsorbent, this method was simple, rapid, low-cost, high sensitivity, and had good reproducibility on the basis of ensuring effective cleanup effect. It could be applied to the qualitative and quantitative determination of five poppy shell alkaloids in hot pot condiment.

Key words: Hot pot condiment; poppy shell; illegally added; dispersive micro solid-phase extraction; ultra-high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry; matrix effect

收稿日期:2020-12-21

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1602402);国家自然科学基金(21607035)

作者简介:张弛 男 硕士生 研究方向为食品安全 E-mail:chi3131@126.com

通信作者:吴永宁 男 研究员 研究方向为食品安全 E-mail:wuyongning@cfsa.net.cn

罂粟壳生物碱是一类会对人体神经系统造成损害的神经活性成分,且具有一定成瘾性^[1]。现已报道罂粟壳中含有20多种此类化合物,其中,吗啡、可待因、蒂巴因、罂粟碱和那可丁是其主要成分^[2]。由于其具有成瘾性的特点,一些不法商贩为牟取暴利会在火锅底料中添加罂粟壳,使消费者成瘾^[3]。为此,国家药品监督管理局等多部门在食品安全工作中明确提出,严厉打击添加罂粟壳等非食用物质的违法行为。因此,建立火锅底料中5种主要罂粟壳生物碱的定性定量检测分析方法尤为重要。

利用液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)法检测火锅底料中非法添加罂粟壳已有相关文献的报道^[4-14]。然而,以往的研究曾报道采用LC-MS/MS检测火锅底料中罂粟壳生物碱,有时会出现假阳性结果,并建议对检测结果进一步通过高分辨质谱确证分析^[2]。目前,关于采用超高效液相色谱-高分辨质谱(UPLC-HRMS)技术同时完成火锅底料中罂粟壳生物碱的定性定量检测的研究报道相对较少。考虑到火锅底料基质的复杂性,样品前处理技术在保证检测结果准确性方面至关重要。现有罂粟壳生物碱的样品前处理方法主要有基于分散固相萃取(DSPE)技术的QuEChERS方法^[7-11]和固相萃取(SPE)法^[6,14-15]。张虹艳等^[15]曾考察了这些样品前处理方法对食品中罂粟壳检测的效果,并发现SPE柱更适用于食品中罂粟壳检测的净化。然而,对于常规的日常监测任务,SPE柱的价格成本相对较高,且操作也较DSPE方法繁琐。本研究充分运用SPE和DSPE方法各自的优势,开发一种基于分散微固相萃取(DMSPE)技术的简单易行、低成本的样品前处理方法,其原理是吸附剂以分散式形式选择性吸附分析目标物,而后采用解吸附溶剂进行洗脱,从而达到有效净化的效果^[16-18]。因此,本研究基于简单有效的DMSPE样品前处理技术,并结合UPLC-HRMS检测技术,同时完成火锅底料中5种主要罂粟壳生物碱的定性定量检测分析方法,并应用于实际样品的日常监测工作中。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱仪(Q Exactive,美国 Thermo Fisher Scientific),超声提取器,涡旋混合器。

5种罂粟壳生物碱:吗啡(CAS号:57-27-2, morphine)、可待因(CAS号:76-57-3, codeine)、蒂巴因(CAS号:115-37-7, thebaine)、罂粟碱(CAS号:

58-74-2, papaverine)和那可丁(CAS号:912-60-7, noscapine)标准品(纯度>98%)均购自国家标准物质中心;甲醇、乙腈、甲酸和氨水均为色谱级;强阳离子交换吸附剂(PCX,粒径50~60 μm)、N-丙基乙二胺(PSA)、C₁₈均购自天津博纳艾杰尔科技有限公司;无水硫酸镁(美国 Agilent);固相萃取柱(MCX, 3 mL,美国 Waters);35 μL溶剂混合器(solvent mixer,美国赛默飞);试验用水制备于纯水仪(美国 Millipore)。固体和半固体火锅底料样品采购于各超市和农贸市场。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制

分别准确称取各罂粟壳生物碱标准品约10 mg(精确至0.000 1 g)于不同的10 mL容量瓶中,用甲醇溶解并定容,配制成1 000 mg/L的标准储备液。5种罂粟壳生物碱混合标准中间液(10 mg/L)和混合标准使用液(10、100和1 000 μg/L)用甲醇逐级稀释标准储备液制备。通过准确吸取5种罂粟壳生物碱标准混合使用液适量于10 mL容量瓶中,用5%氨水的乙腈溶液定容,即得0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20和50 μg/L浓度范围的系列标准工作液。

1.2.2 样品前处理

准确称取固体和半固体火锅底料样品1.0 g,置于15 mL离心管中,加入2 mL水,涡旋混合30 s,加入8 mL乙腈混匀,超声提取15 min,静置1 min后,移取1.0 mL上清液转移至含有10 mg PCX吸附剂的2 mL离心管中,涡旋混匀30 s,使得靶向分析物吸附于PCX吸附剂上,弃去上清液,而后分别用1.0 mL的水和乙腈淋洗PCX吸附剂以去除残留干扰物后,再用1.5 mL含5%氨水的乙腈溶液进行洗脱,洗脱液过0.22 μm的微孔滤膜,待分析。

1.2.3 各净化方法基质提取液的制备

准确称取固体和半固体火锅底料样品1.0 g,置于15 mL离心管中,加入2 mL水,涡旋混合30 s,加入8 mL乙腈混匀,超声提取15 min,静置1 min后,上清液待净化。(1)未净化方法:取1.0 mL上清液,加入0.5 mL含5%氨水的乙腈溶液,混合均匀后,作为该方法的基质提取液。(2)DSPE方法:取1.0 mL上清液置于含50 mg PSA、50 mg C₁₈和250 mg无水硫酸镁的2 mL离心管中净化,上清液按2:1的比例,用含5%氨水的乙腈溶液稀释,混合均匀后,作为该方法的基质提取液。(3)SPE方法:取1.0 mL上清液上样于强阳离子交换MCX固相萃取柱中,分别用2.0 mL的水和甲醇淋洗SPE柱,然后用3.0 mL含5%氨水的乙腈溶液洗脱分析目标

物,洗脱液经氮吹浓缩至近干,用 1.5 mL 含 5% 氨水的乙腈溶液复溶,作为该方法的基质提取液。

(4) DMSPE 方法:该方法的基质提取液的制备按 1.2.2 项下操作。

1.2.4 仪器条件

色谱:HSS T3 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm),柱温 40 ℃,其中,色谱柱前连接一个 35 μL 的溶剂混合器;流动相为 0.1% 甲酸水溶液-0.1% 甲酸乙腈,流速 0.3 mL/min。梯度洗脱程序:0~0.5 min,2% B;0.5~3 min,2%~20% B;3~7.5 min,

20%~100% B;7.5~8.5 min,100% B;8.5~9 min,100%~2% B;9~12 min,2% B。进样体积 5 μL。

质谱:采用电喷雾电离、正离子采集方式:喷雾电压 3.8 kV;毛细管温度 320 ℃;加热温度 400 ℃;鞘气压力 413.6 kPa,辅助气压力为 103.4 kPa;定性定量采集模式为平行反应监测(PRM):分辨率为 70 000 FWHM、自动增益控制为 2×10^5 、最大离子注射时间为 50 ms、多重累积为 3 和分离窗口为 4 Da。5 种罂粟壳生物碱的母离子、碎片离子和碰撞能量信息见表 1。

表 1 5 种罂粟壳生物碱的保留时间、母离子、碰撞能量和碎片离子信息

Table 1 Retention time and information for precursor, collision energy and fragment ions of 5 illegal alkaloids

分析物	保留时间/min	分子式	母离子/(<i>m/z</i>)	碰撞能量/%	碎片离子/(<i>m/z</i>)
吗啡	3.61	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	286.144 3	55	286.143 8*, 201.091 2, 58.065 5
可待因	4.69	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	300.159 9	55	300.159 4*, 215.106 8, 58.065 5
蒂巴因	5.87	C ₁₉ H ₂₁ NO ₃	312.159 9	30	312.159 4, 266.093 9, 58.065 5*
罂粟碱	6.09	C ₂₀ H ₂₁ NO ₄	340.154 9	50	340.154 4, 324.123 1, 202.086 4*
那可丁	6.12	C ₂₂ H ₂₃ NO ₇	414.155 3	30	414.154 9, 353.102 0, 220.097 1*

注:* 为定量离子

2 结果与分析

2.1 仪器条件的优化选择

液相色谱-三重四级杆质谱仪中的多反应监测模式(MRM)往往被认为是定量分析检测的金标准,而在高分辨质谱中,常是依靠其高分辨能力,采用全扫描采集,以母离子作为定量分析离子完成分析目标物的定量。为进一步提高高分辨质谱的定性和定量分析能力,本研究采用与低

分辨质谱三重四级杆质谱仪相类似的 MRM 采集模式,即 PRM 的定量检测模式。该采集模式相较于 MRM 模式,一个质谱采集点即可获取二级质谱碎片全谱。以罂粟碱为例,可获取详细的二级质谱信息(图 1),提取任何一个二级质谱碎片均可进行定性和定量分析。此外,本研究进一步通过对 5 种罂粟壳生物碱的不同碰撞能量进行优化,获取最佳的碰撞能量下的定性定量离子,结果见表 1。

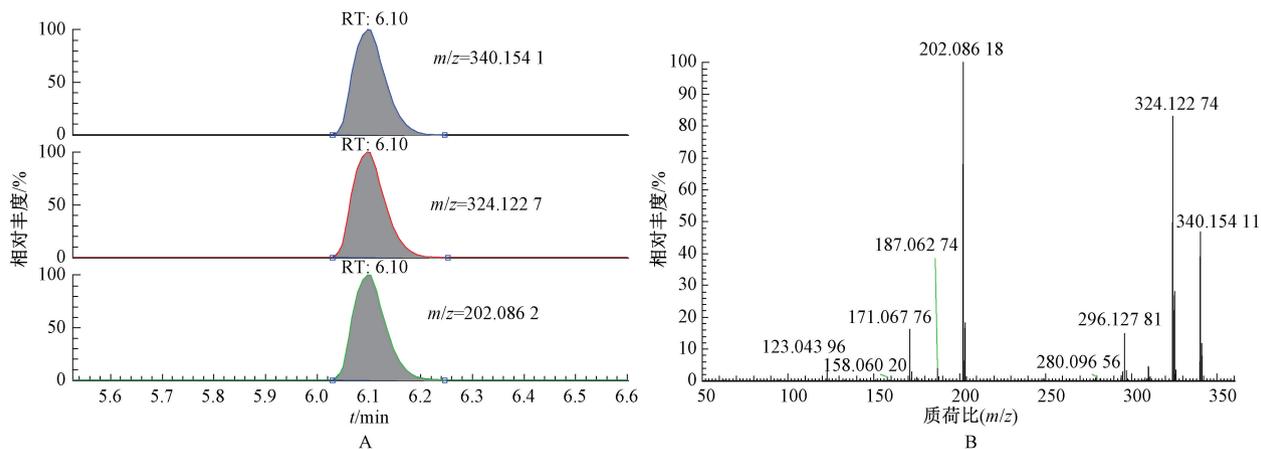


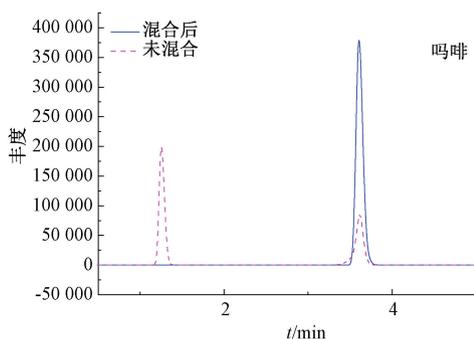
图 1 罂粟碱(10 μg/L)在 PRM 模式下不同提取离子色谱图(A)和采集的二级质谱图(B)

Figure 1 Chromatographs of different extracted ions (A) and second mass spectrometry (B) from papaverine (10 μg/L) at PRM mode

通常,样品制备后的净化提取液通常以高比例的有机溶剂形式存在,如本研究的净化提取液中乙腈的比例高达 95%。由于进样液中的有机溶剂与色谱柱柱头分析物之间的相互影响,高比例的有机溶剂往往会产生明显的溶剂效应。因此,

最常用的避免溶剂效应的方法是预先浓缩净化提取液,然后用高比例的水溶液或初始流动相进行复溶再进样分析。为了简化繁琐的浓缩和复溶过程以及溶剂效应,本研究采用了一种柱前稀释进样方法,即在色谱柱前增加一个 35 μL 的溶剂混

合器^[19]。本研究通过初始流动相(2%乙腈-水溶液)将5 μL 的含高比例有机溶剂进样液在溶剂混合器中预先进行稀释后再进行色谱柱分析,从而可以有效避免溶剂效应的产生。在本研究中,按常规的液相色谱分析方法,吗啡和蒂巴因易产生明显的溶剂效应,如图2所示,吗啡除了在3.61 min中有一色谱峰外,由于高比例有机溶剂



所导致的强洗脱,从而在1.3 min附近也产生一色谱峰;同样的情况也发生在蒂巴因,导致其色谱峰形变宽。然而,使用35 μL 的溶剂混合器后,吗啡和蒂巴因的溶剂效应均消失,并展示了更优的检测性能。因此,本研究采用在色谱柱前增加一个35 μL 的溶剂混合器以避免分析过程中所产生的溶剂效应。

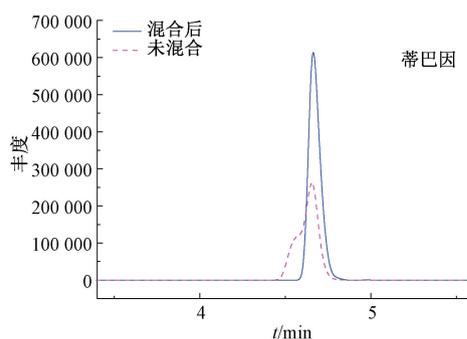


图2 吗啡和蒂巴因在10 $\mu\text{g/L}$ 浓度下的提取离子色谱图

Figure 2 Extracted ion chromatograms of morphine and thebaine at 10 $\mu\text{g/L}$

2.2 样品前处理方法的选择

在SPE技术中,强阳离子交换吸附剂广泛被用于碱性化学分析物的有效富集和净化。已有文献基于此,并结合DSPE方法,开发了DMSPE技术,该技术在保证有效净化的基础上,整体简化了操作过程,降低成本^[16-18]。在DMSPE技术中,吸附剂的用量、吸附时间、洗脱剂的选择和使用体积是影响分析物富集和净化的主要参数。其中,基于PCX强阳离子交换吸附剂的DMSPE,在极短的吸附时间(30 s)即可完成对分析目标物与吸附剂之间的吸附平衡。因此,本研究采用30 s的吸附时间,对其他相关参数进行条件优化。

本试验以5种罂粟壳生物碱在空白固体火锅底料100 $\mu\text{g/kg}$ 加标浓度水平,比较不同用量的吸附剂、洗脱剂中的氨水比例、乙腈比例和使用体积,以获得最佳提取回收率。条件优化结果如图3所示,5种罂粟壳生物碱随着PCX吸附剂使用量的增加,提取回收率也逐渐提高,当使用量达到10 mg及以上时,提取回收率达到一个平衡状态,回收率约在90%以上(图3A)。图3B和3C结果显示1.5 mL的5%氨水乙腈溶液足以将吸附于PCX吸附剂上的分析目标物洗脱完全。此外,还对洗脱液中的不同乙腈比例(40%、60%、80%和100%)进行了优化,结果表明,随着洗脱液中乙腈的比例逐步降低,蒂巴因、罂粟碱和那可丁的提取回收率有所下降(图3D)。因此,本研究最终选择以10 mg PCX作为DMSPE技术的吸附剂,然后以1.5 mL的5%氨水乙腈溶液进行解吸附。

2.3 方法比较和基质效应

在质谱检测分析中,基质效应是评价样品前处理净化效果的重要指标。本研究通过比较不同净化方法下5种罂粟壳生物碱在火锅底料中的基质效应,以评价各个净化方法的净化效果。净化方法中基质效应的评价采用比较基质匹配标准曲线与纯溶剂标准曲线的斜率比值。其中,基质效应结果越接近于1.0,说明基质效应较弱,当基质效应低于1.0,具有一定基质抑制,而高于1.0,则具有一定基质增强。根据文献报道,当基质效应在0.80~1.20之间,认为该方法的基质效应在可接受的范围内,对检测结果不会产生显著影响^[20]。本试验按1.2.3操作,分别比较了无净化方法、DSPE净化方法、SPE净化方法和DMSPE净化方法的基质效应,结果显示无净化方法对火锅底料样品中的5种罂粟壳生物碱的基质效应在0.26~0.74之间,产生明显的基质抑制影响,而DSPE净化方法虽在一定程度上基质效应有所改进(0.70~0.89),但可待因、蒂巴因和那可丁仍有中等程度的基质抑制影响,结果见图4。SPE和DMSPE净化方法获取相当的基质效应结果,均在可接受范围内(0.86~1.08),表明这两种方法可以应用于实际样品的分析,而无需使用基质匹配的标准曲线。因此,本试验在保证有效富集和净化的基础上,考虑到操作方法的便捷性和低成本,采用基于PCX为吸附剂的DMSPE净化方法。

2.4 线性范围、检出限和定量限

由于所产生的基质效应在可接受的范围内,本研究按1.2.1制备0.02~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围的系

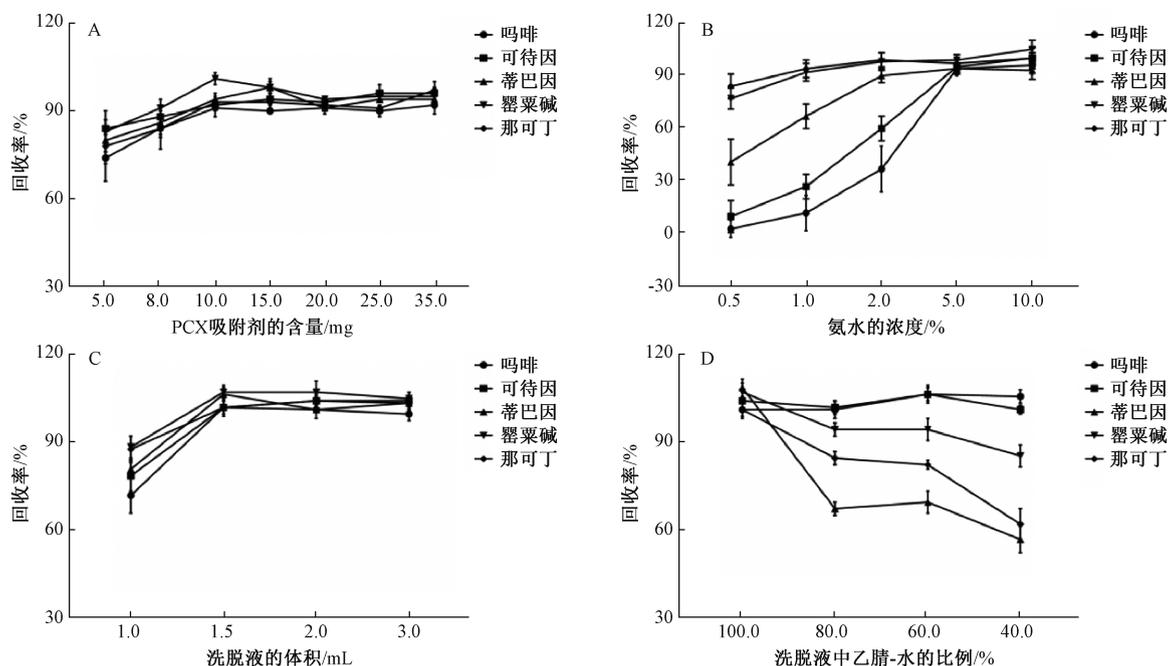
图3 分散微固相萃取条件的优化($n=3$)

Figure 3 Optimization of dispersive micro solid-phase extraction

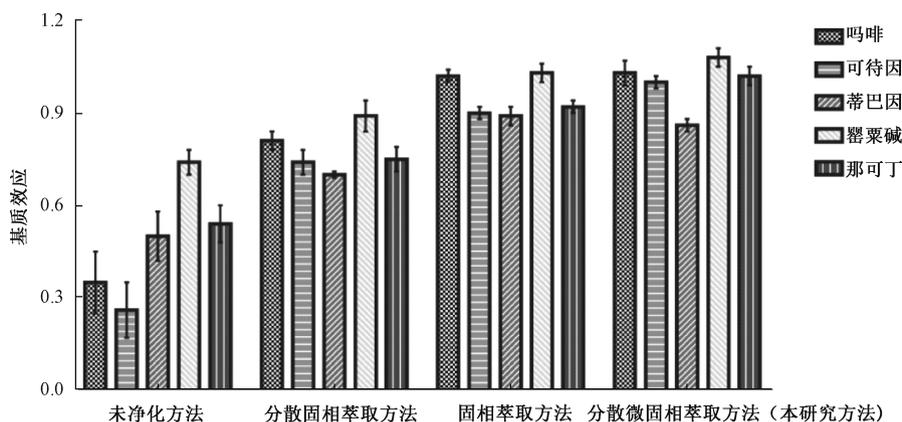
图4 不同净化方法下5种罂粟壳生物碱的基质效应($n=3$)

Figure 4 Matrix effects of 5 illegal alkaloids under different cleanup methods

列溶剂标准工作液。标准曲线的绘制是以系列罂粟壳生物碱浓度为 x 轴, 罂粟壳生物碱的检测峰面积为 y 轴。其中, 考虑到检测结果的准确性, 本研究采用低 ($0.02 \sim 0.2$ 或 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{g/L}$) 和高 ($0.5 \sim 50 \mu\text{g/L}$) 两套标准曲线评价方法的线性和后续的方法学评价。表 2 显示, 5 种罂粟壳生物碱在两套标准曲线的线性相关系数 (R^2) 均大于 0.999, 说明标准曲线在所选浓度范围内线性良好。高分辨质谱的高分辨选择能力往往造成分析目标物在分析时间附近无明显的噪声信号, 因此, 本研究参考文献方法来评价方法的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ): $\text{LOD} = 3\sigma/s$, $\text{LOQ} = 10\sigma/s$, 其中 σ 为最低检测空白加标浓度下分析物响应的标准偏差 ($n=5$), s 是标准曲线的斜率^[21]。表 2 显示本方法在固体和半固体火锅底料中 5 种罂粟壳生物碱的 LOD 在

$0.1 \sim 0.3 \mu\text{g/kg}$ 之间, LOQ 在 $0.4 \sim 1.0 \mu\text{g/kg}$ 之间。

2.5 准确度和精密度

本研究使用空白火锅底料进行加标回收率和精密度试验, 分别以低、中和高三个浓度水平 (1 、 10 和 $100 \mu\text{g/kg}$), 每天取 6 份空白样品进行加标回收试验, 实施 3 d, 以评估方法的准确度和精密度。其中, 6 份平行样品的平均回收率结果作为评估方法的准确度, 而其分析结果的相对标准偏差作为日内精密度 (RSD_t), 3 d 内对平行样品获取的回收率结果的相对标准偏差作为日间精密度 (RSD_R)。结果显示, 本研究的 5 种罂粟壳生物碱在三个不同浓度火锅底料中的平均回收率在 $78.5\% \sim 104.2\%$ 之间, RSD_t 在 $1.8\% \sim 6.8\%$ 之间, RSD_R 在 $4.9\% \sim 13.7\%$ 之间, 具有良好的准确度和精密度。详细结果见表 3。

表2 5种罂粟壳生物碱的线性、检出限、定量限和基质效应($\bar{x}\pm s$)

Table 2 LOD, LOQ, linear formulation and matrix effect of 5 illegal alkaloids

分析物	线性范围 /($\mu\text{g/L}$)	线性方程	R^2	LOD /($\mu\text{g/kg}$)	LOQ /($\mu\text{g/kg}$)	基质效应 ($n=3$)
吗啡	0.05 ~ 5	$y=416930x+961.84$	0.999 8	0.3	1.0	1.03±0.04
	0.5 ~ 50	$y=402359x+11.636$	0.999 5			1.02±0.02
可待因	0.05 ~ 5	$y=375764x+11.881$	0.999 8	0.3	1.0	1.00±0.03
	0.5 ~ 50	$y=357437x+13.445$	0.999 5			0.97±0.04
蒂巴因	0.02 ~ 2	$y=2040880x+7133.9$	0.999 9	0.2	0.5	0.86±0.03
	0.5 ~ 50	$y=1986560x+24608$	0.999 6			0.85±0.02
罂粟碱	0.02 ~ 2	$y=1693480x-720.53$	0.999 8	0.2	0.5	1.08±0.01
	0.5 ~ 50	$y=1679580x+1955.7$	1.000 0			1.05±0.03
那可丁	0.02 ~ 2	$y=2598440x+1653.2$	0.999 9	0.1	0.4	1.02±0.01
	0.5 ~ 50	$y=2403010x+66011.4$	0.999 0			0.98±0.02

表3 5种罂粟壳生物碱在三种加标水平下的回收率和精密度

Table 3 Recovery and precision of 5 illegal alkaloids under three spiked levels

分析物	加标水平 /($\mu\text{g/kg}$)	回收率/%	RSD_r /% ($n=6$)	RSD_R /% ($n=3$)
吗啡	1	78.5	6.8	13.7
	10	92.7	5.1	8.2
	100	96.7	3.4	5.6
可待因	1	86.1	5.2	8.8
	10	95.0	2.4	6.0
	100	92.5	3.2	4.9
蒂巴因	1	87.6	4.8	10.9
	10	93.8	6.2	10.6
	100	87.6	2.5	7.3
罂粟碱	1	80.9	4.3	9.9
	10	90.7	1.8	8.2
	100	99.5	3.7	7.4
那可丁	1	92.6	6.3	13.6
	10	99.7	4.5	8.9
	100	104.2	4.6	6.6

2.6 实际样品的测定

采用本研究构建方法对市售的46份固体和半固体火锅底料样品进行5种罂粟壳生物碱的定性筛查和定量分析,结果显示有1份火锅底料样品中检出罂粟壳生物碱,且5种药物均有检出,吗啡、可待因、蒂巴因、罂粟碱和那可丁浓度分别为82.2、34.1、14.4、42.8和104 $\mu\text{g/kg}$,说明该样品中很可能非法添加了罂粟壳。图5为实际火锅底料样品中检出的5种罂粟壳生物碱的色谱图。

3 小结

本研究采用以PCX为吸附剂的DMSPE净化方法,并结合UPLC-HRMS平行反应监测采集技术,建立了火锅底料中5种罂粟壳生物碱的分析方法。该方法在保证样品有效净化的基础上,样品前处理时间短,操作简单、成本低,适用于固体和半固体火锅

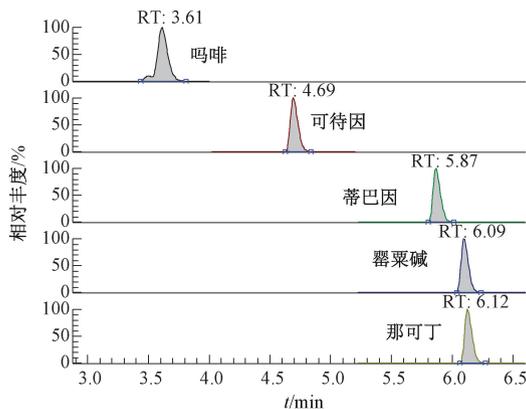


图5 实际火锅底料样品中罂粟壳生物碱的检出色谱图
Figure 5 Chromatograms of illegal alkaloids detected in a real sample

底料中5种罂粟壳生物碱的快速准确定量分析。应用本试验方法对市售的火锅底料样品进行检测,偶有样品中可检测到罂粟壳生物碱,我国仍需加强相关食品中非法添加药物的筛查和监管。

参考文献

[1] 陈鸣. 罂粟壳的临床应用与管理现状[J]. 中国药房, 2016, 27(25):3461-3463.
 [2] 孙珊珊,覃玲,梁瑞强,等. 火锅食品中罂粟壳成分检测结果的假阳性研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(7): 2531-2542.
 [3] 王芳,王勇,张炯怡,等. 2013—2015年贵州省餐饮服务火锅底料监测结果[J]. 职业与健康, 2016, 32(23): 3230-3232.
 [4] 韦何雯. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定火锅底料中5种罂粟壳生物碱[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15):4099-4104.
 [5] 张虹艳,潘秀丽,石晓峰,等. 热解吸-电喷雾离子源-三重四级杆质谱法快速筛查火锅底料和肉汤中非法添加罂粟壳[J]. 色谱, 2020, 38(7):861-867.
 [6] 刘晓茂,杨志伟,崔崇岩,等. 固相萃取-液质联用测定火锅底料中5种生物碱[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(22): 144-148.

- [7] 尹华, 陆卫明. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定火锅调料中罂粟壳[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18):6633-6638.
- [8] 马凯, 杨昌彪, 黄永桥, 等. QuEChERS 结合 UHPLC-MS/MS 测定火锅汤料中禁用染料及罂粟壳[J]. 食品工业, 2019, 40(9):245-248.
- [9] 宋娟, 庄晓洪, 先有其. UPLC-ESI-MS/MS 同时测定火锅底料中的罂粟壳生物碱[J]. 食品工业, 2018, 39(1):302-304.
- [10] 包永华, 王璐璐, 刘帆. 超高效液相色谱-串联四级杆质谱法测定火锅底料中 5 种生物碱的方法改进[J]. 中国调味品, 2018, 43(5):149-153.
- [11] 杨雯莹, 殷耀, 张睿, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定火锅底料中罂粟碱、吗啡、那可丁、可待因和蒂巴因等五种非法添加物[J]. 环境化学, 2016, 35(6):1321-1324.
- [12] 林中, 陈忍, 陈璘霞, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定小吃类食品和火锅底料中 5 种罂粟壳生物碱和 6 种工业染料[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(1):107-115.
- [13] 刘敏敏, 张朝正, 李延志, 等. 液相色谱-串联质谱法检测火锅底料中罂粟壳[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(1):91-94.
- [14] 潘秀丽, 张虹艳, 王小乔, 等. Oasis MCX 柱-高效液相色谱/三重四级杆质谱联用法测定火锅底料中罂粟壳不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(23):8912-8919.
- [15] 张虹艳, 石晓峰, 王小乔, 等. 不同前处理方法对食品中罂粟壳检测效果对比[J]. 食品工业科技, 2020, 41(24):245-250, 303.
- [16] CHEN D W, YAN P C, LYU B, et al. Parallel reaction monitoring to improve the detection performance of carcinogenic 4-methylimidazole in food by liquid chromatography high resolution mass spectrometry coupled with dispersive micro solid-phase extraction [J]. Food Control, 2018, 88:1-8.
- [17] ZHANG Y P, CHEN D W, HONG Z, et al. Polymeric ion exchange material based dispersive micro solid-phase extraction of lipophilic marine toxins in seawater followed by the Q exactive mass spectrometer analysis using a scheduled high resolution parallel reaction monitoring [J]. Microchemical Journal, 2018, 138:526-532.
- [18] 高洁, 陈达炜, 赵云峰. 分散微固相萃取-超高效液相色谱-高分辨质谱法测定葡萄酒和啤酒中多菌灵和噻菌灵[J]. 色谱, 2018, 36(2):143-149.
- [19] LI S H, CHEN D W, LYU B, et al. Enhanced sensitivity and effective cleanup strategy for analysis of neonicotinoids in complex dietary samples and the application in the total diet study [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(9):2732-2740.
- [20] FRENICH A G, ROMERO-GONZALEZ M L, GOMEZ-PEREZ J L, et al. Multi-mycotoxin analysis in eggs using a QuEChERS-based extraction procedure and ultra-high-pressure liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(28):4349-4356.
- [21] SHRIVASTAVA A, GUPTA V. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods [J]. Chronicles of Young Scientists, 2011, 2(1):21.

实验技术与方法

凝胶渗透色谱-高效液相色谱法测定大麻仁油中 Δ^9 -四氢大麻酚含量

吴丽琳¹, 唐庆强^{1,2}, 陈迪², 张莹³, 杨方²

(1. 三明海关, 福建 三明 365000; 2. 福州海关技术中心, 福建 福州 350001;
3. 宁化县农业农村局, 福建 三明 365000)

摘要:目的 建立使用凝胶渗透色谱(GPC)净化, 高效液相色谱(HPLC)分析测定大麻仁油中 Δ^9 -四氢大麻酚(Δ^9 -THC)的检测方法。方法 样品经环己烷和乙酸乙酯溶解, 经 GPC 净化分离, 再以 Agilent Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 3 μ m)分离, 以乙腈-水流动相洗脱, 二级管阵列检测器分析, 外标法定量。结果 该方法在 0~500 μ g/L 浓度内, 线性相关系数(r)>0.999, 方法检测限(LOD)为 0.05 mg/kg, 定量限(LOQ)为 0.17 mg/kg。加标回收率在 84.6%~101.8%之间, 相对标准偏差为 3.2%~4.7%($n=6$)。在实际样品检测中, 10 种不同品牌的大麻仁油中 Δ^9 -THC 含量在 0.40~5.82 mg/kg 之间。结论 该方法稳定性好, 灵敏度高, 适用于大麻仁油样品中 Δ^9 -THC 的检测分析。

关键词:大麻素; Δ^9 -四氢大麻酚; 大麻仁油; 凝胶渗透色谱; 高效液相色谱

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2021)01-0035-05

DOI: 10.13590/j.cjfh.2021.01.007

收稿日期: 2020-11-02

基金项目: 海关总署科研项目(2020HK188); 福建省自然科学基金项目(2020J1098); 福州市科技计划项目(2020-S-34)

作者简介: 吴丽琳 女 工程师 研究方向为食品检测技术与应用 E-mail: 369155086@qq.com

通信作者: 杨方 女 主任技师 研究方向为食品检测技术与应用 E-mail: 964890740@qq.com