

超高效液相色谱串联质谱法同时测定保健食品中的 66 种非法添加物

邓 晶, 金 尉, 施祖灏*

(谱尼测试集团江苏有限公司, 苏州 215000)

摘 要: **目的** 建立一种超高效液相色谱串联质谱法同时测定保健食品中 66 种非法添加物。**方法** 样品用甲醇进行超声提取, 利用超高效液相色谱质谱联用技术于完成检测, 并利用软件对图谱进行分析, 并对市售液体类、半固体类、粉末类及片剂 4 类保健品进行测定。**结果** 各组分在 1~200 ng/mL 浓度范围内具有良好的线性(r^2 均大于 0.993), 各化合物的检出限为 7.8~42.5 $\mu\text{g/kg}$ 。该方法加标量为 50、100、250 $\mu\text{g/kg}$ 时, 精密度的 0.5%~26.3%、目标物的回收率为 66.3%~120.4% ($n=8$)。**结论** 该方法准确可靠、简便快速, 适用于筛查保健品中非法添加药物的抽检工作, 能够减少工作量, 提高检测效率, 节省资源。

关键词: 保健食品; 非法添加物; 超高效液相色谱串联质谱法

Simultaneous determination of 66 illegal additives in health-care food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

DENG Jing, JIN Wei, SHI Zu-Hao*

(Pony Testing International Group Jiangsu Co., Ltd., Suzhou 215000, China)

ABSTRACT: **Objective** To establish a method for simultaneous determination of 66 illegal additives in health-care food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with methanol by ultrasound, detected by UPLC-MS/MS, and analyzed by software. Four kinds of health products including liquid, semi-solid, powder and tablet on market were determined. **Results** Each component has good linearity in the concentration range of 1–200 ng/mL ($r^2 > 0.993$). The detection limit of each compound was 7.8–42.5 $\mu\text{g/kg}$ and the precision of the method was 0.5%–26.3% and the recovery rate of the target was 66.3%–120.4% ($n=8$) when the scalar was 50, 100, 250 $\mu\text{g/kg}$. **Conclusion** The method is accurate, reliable, simple and fast, and can be applied to the screening of drugs illegally added in health products, which can reduce the workload, improve the detection efficiency and save resources.

KEY WORDS: health-care food; illegal additives; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

1 引 言

保健食品是由天然营养成分和特殊活性物质所构成的、对人体具有某种或多种特定功能的食品。它区别于药

品的最大一个特点是: 它不含有任何药物成分, 不具备治疗的功用, 不能对人体造成任何伤害和副作用。我国 GB 16740-2014《食品安全国家标准 保健食品》^[1]中第 2.1 条将保健食品定义为: 声称并具有特定保健功能或者以补充

*通讯作者: 施祖灏, 副研究员, 主要研究方向为食品安全研究。E-mail: suzhilaba@ponytest.com

*Corresponding author: SHI Zu-Hao, Associate Professor, Pony Testing International Group Jiangsu Co., Ltd., Suzhou 215000, China. E-mail: suzhilaba@ponytest.com

维生素、矿物质为目的的食品。由于保健食品属性的特殊性,某些商家由于利益性驱使,选择在保健食品中添加违禁药物来达到提高其产品功能性的目的,这种行为不仅违反了《中华人民共和国食品安全法》^[2],而且会给消费者的身体健康带来了很大的安全隐患,这也引起了人们对保健食品隐患的担忧。因此对保健食品中非法添加物质进行快速准确地检测有着重要的意义。

针对保健食品中非法添加物的添加检测,国内外的科研工作者进行了大量研究,报道了许多相关的检测技术,最常规的方法为理化鉴别^[3],而色谱技术的发展增加了大量的检测手段,包括薄层色谱法^[4]、气相色谱法^[5]、液相色谱法^[6]、气相色谱质谱法^[7-9]、液相色谱-质谱法^[10-13]、红外光谱法^[14]等。其中大部分方法存在筛查过程繁琐、检测时间长、定性不够精确等缺点。本研究选取了国家食品安全监督抽检实施细则名单中的 63 种非法添加化合物以及烟酸(降血压)、咖啡因(抗疲劳)和呋塞米(减肥)3 种作为研究对象,采用超高效液相色谱串联质谱法同时对保健食品中的这 66 种非法添加物进行同时检测,以甲醇作为有机流动相,并对色谱柱、流速和质谱条件进行优化,以期提高检测效率,节省时间和资源。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 实验仪器

Agilent 1290+6470 安捷伦高效液相色谱串联质谱仪(美国 Agilent 公司); KQ-50B 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); DC24-RT 氮吹仪(上海安谱实验科技股份有限公司); Millipore 超纯水器(密理博中国有限公司); MS105DU 天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司); AD500S-H 分散均质机(上海昂尼仪器仪表有限公司); 800Y 粉碎机(铂欧五金厂)

2.1.2 实验试剂

甲醇、甲酸、乙腈(HPLC 级,默克投资中国有限公司); 水为实验室一级水。

66 种非法添加物标准品(纯度 $\geq 98.5\%$,上海安谱实验科技股份有限公司)。

2.1.3 实验样品

从药店购买 4 个类别的保健品,共 18 批,其中 5 批次液体保健品,3 批次半固体保健品,5 批次粉末状保健品及 5 批次片剂保健品,选取每一类有代表性的保健品进行方法研究。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液的配制

精确称取标准品 10 mg,用甲醇-水(80:20, V/V)溶解并定容至 100 mL,得到标准储备液浓度 100 mg/L,于 4 °C 保存。分别准确移取上述 66 种单标准储备液适量,用 50%甲

醇稀释成 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200 ng/mL 8 个标准浓度的工作溶液,于 4 °C 保存。

2.2.2 样品前处理

液体样品的预处理:充分混匀,称取 1 g(精确至 0.01 g),置具塞试管中,精确加入 90%甲醇 9 mL,密塞,超声提取 10 min,摇匀,用微孔滤膜过滤,备用。

半固体样品的预处理:用均质机彻底均质样品,混匀,称取 1 g(精确至 0.01 g)置于 10 mL 具塞比色管中,用甲醇溶液定容,密塞,超声提取 10 min,用甲醇补足至刻度,摇匀,用微孔滤膜过滤,取滤液,备用。

粉状、片剂试样的预处理:用粉碎机粉碎,混匀,称取 1 g(精确至 0.01 g),置于 10 mL 具塞比色管中,用甲醇溶液定容,密塞,振荡器振荡 5 min,超声提取 10 min,冷却至室温,用甲醇补足至刻度,摇匀,用微孔滤膜过滤,取滤液,备用。

2.2.3 仪器条件

液相色谱条件: Agilent ZORBAX C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 流动相为含 0.1%甲酸水溶液(A)和甲醇溶液(B)组成,梯度洗脱程序: 0~1.5 min, 10%B; 1.5~5 min, 10%B~60%B; 5~8 min, 60%B~95%B; 8~8.9 min, 95%B; 8.9~9.0 min, 95%B~10%B; 9.0~10 min, 10%B。流速: 0.4 mL/min; 柱温: 30 °C; 进样量: 5 μL。

质谱条件: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI); 多反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM); 扫描方式: 正负离子切换; 毛细管电压: 正离子模式, 3000 V; 负离子模式, -2000 V; 离子源温度: 220 °C; 干燥气流量: 10 L/min; 雾化气压力: 35 psi; 鞘气温度: 350 °C; 鞘气(N₂)流量: 11 L/min;

喷嘴电压: 正离子模式, 500 V; 负离子模式, -1500 V。监测离子及质谱参数见表 1。

3 结果与分析

3.1 色谱柱的选择

Agilent ZORBAX RRHD Extend 80Å C₁₈ 色谱柱系列是一类双封端的色谱柱,填料的比表面积达到 180 m²/g, pH 范围为 2.0~11.5, 是美国药典指定的一类色谱柱, 1.8 μm 填料为大多数分离提供了最高分离度,故在同等流速及流动相比例下,经过实验对比 Agilent ZORBAX RRHD Extend 80Å C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm)和 Agilent ZORBAX RRHD Extend 80Å C₁₈ (2.1 mm×50 mm, 1.8 μm)的分离效果。综合来说,短柱子的分析时间较短,但是峰型一般,离子丰度较高,难以区分母离子相同的标准物质。同时短柱的 C₁₈ 填料比较少,如果样品浓度偏高,则容易出现色谱柱过载的情况,而长柱子能同时兼顾分析时间以及理论荷载量,在具有很好的理论荷载量的基础上同时保持较短的分析时间,综上所述,本实验采用 Agilent

ZORBAX C₁₈ (2.1 mm×100 mm,1.8 μm)色谱柱。

3.2 流动相和流速的优化

在同等条件下,用甲醇作为有机相的出峰情况明显优于用乙腈作为有机相的出峰情况。主要体现在各化合物的分离度及峰型上,故本次实验采用甲醇作为有机流动相。

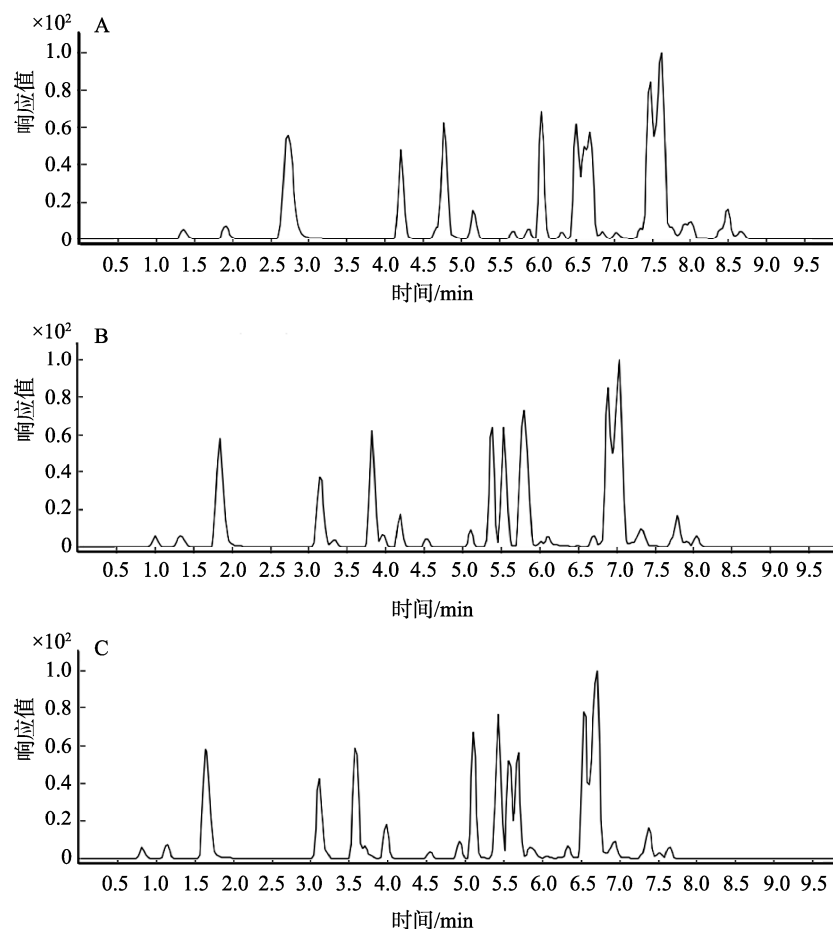
以 0.1%甲酸水:甲醇=9:1(V/V)的比例作为初始流动相,比较了 0.3、0.4、0.5 mL/min 3 种不同流速对保健品中违禁药物的保留时间、特征离子峰峰型的影响。当流速为 0.4 mL/min 时,各种物质的分离度较好,出峰时间较均衡,分析时间适中,特征离子的峰型保持较好。3 种流速下 66 种化合物的总离子流色谱图见图 1。

表 1 66 种化合物标准品各离子的质谱参数表
Table 1 Mass spectrometric parameters for each ion of 66 compounds

序号	化合物名称	电离方式	母离子 (m/z)	锥孔电压/V	子离子 (m/z)		碰撞能量/eV	
					定量离子	定性离子	定量离子	定性离子
1	利血平	+	609.2	140	397.1	448.1	28	32
2	格列喹酮	+	528	119	403	386	12	24
3	羟基豪莫西地那非	+	505	158	487	377	28	36
4	硫代艾地那非	+	505	158	393	448	36	36
5	格列苯脲	+	495	111	169	369	44	12
6	格列美脲	+	491	150	126	352	36	12
7	豪莫西地那非	+	489	148	113	311	32	36
8	伐地那非	+	489	154	151	299	60	44
9	西地那非	+	475	156	311	377	32	32
10	红地那非	+	467	148	396	420	36	36
11	伪伐地那非	+	460	158	432	377	36	40
12	那莫西地那非	+	460	154	329	377	36	32
13	瑞格列奈	+	453	111	86	162	28	20
14	那红地那非	+	453	160	353	406	32	32
15	格列吡嗪	+	446	95	321	347	16	12
16	尼莫地平	+	419	95	343	301	8	28
17	辛伐他汀	+	419	123	199	285	12	12
18	氨氯地平	+	409	95	238	294	8	8
19	氨基他达拉非	+	391	150	269	262	16	40
20	他达拉非	+	390	142	268	302	12	24
21	尼索地平	+	389	99	239	195	24	56
22	哌唑嗪	+	384.1	152	247.1	138	32	40
23	格列波脲	+	367	123	170	152	16	24
24	尼群地平	+	361	83	315	329	12	8
25	罗格列酮	+	358	146	135	107	28	44
26	吡咯列酮	+	357	123	134	119	36	64
27	罗通定	+	356.4	154	192	165	28	28
28	硝苯地平	+	347	83	315	245.9	4	8
29	三唑仑	+	343.1	158	308	314.9	32	32

续表 1

序号	化合物名称	电离方式	母离子 (<i>m/z</i>)	锥孔电压/V	子离子 (<i>m/z</i>)		碰撞能量/eV	
					定量离子	定性离子	定量离子	定性离子
30	青藤碱	+	330.1	158	58	180.9	32	40
31	呋塞米	-	329	117	205	126	24	36
32	咪达唑仑	+	326.1	156	291	243.9	32	32
33	格列齐特	+	324	142	127	110	20	20
34	劳拉西洋	+	321.1	119	275	302.9	24	16
35	酚酞	+	319	152	225	105	24	44
36	氯硝西洋	+	316	144	213.8	240.9	40	40
37	阿普唑仑	+	309.1	158	281	274.1	32	28
38	扎来普隆	+	306.1	156	236	264	32	24
39	氯氮卓	+	300.1	154	241	283	40	16
40	氢氯噻嗪	-	296	158	205	268.9	24	20
41	艾司唑仑	+	295.1	158	267	192	28	28
42	奥沙西洋	+	287	123	241	162.9	28	44
43	地西洋	+	285.1	150	222.1	257.1	32	24
44	硝西洋	+	282.1	119	236	254	28	24
45	西布曲明	+	280	93	125	139	36	16
46	文拉法辛	+	278.2	91	57.9	120.9	20	40
47	氯苯那敏	+	275.1	95	230.1	166.9	16	52
48	氯美扎酮	+	274	97	154	103	16	88
49	甲苯磺丁脲	+	271	91	74	155	12	16
50	阿替洛尔	+	267.1	146	145	190	32	20
51	N-单去甲基西布曲明	+	266	97	125	139	97	97
52	N,N-双去甲基西布曲明	+	252	87	125	139	87	87
53	沙丁胺醇	+	240	93	147.9	166	20	12
54	司可巴比妥	-	237	91	194	85	8	12
55	芬氟拉明	+	232	117	159	109	28	52
56	苯巴比妥	-	231	91	188	85	8	8
57	可乐定	+	230	146	212.8	159.6	28	44
58	异戊巴比妥	-	225.1	111	182	85	12	12
59	卡托普利	+	218	91	116	172	16	12
60	苯乙双胍	+	206	111	60	105	20	32
61	巴比妥	-	183.1	93	140.1	85	8	8
62	麻黄碱	+	166	91	133	148	24	12
63	丁二胍	+	158	99	60	57	16	28
64	二甲双胍	+	130	91	60	71	12	24
65	烟酸	+	124	158	52	78	68	24
66	咖啡因	+	195.1	113	110.1	138	28	20



注: A: 0.3 mL/min; B: 0.4 mL/min; C: 0.5 mL/min。

图 1 3 种流速下 66 种化合物的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion flow chromatogram of 66 compounds at 3 flow rates

3.3 质谱条件的优化

选取 66 种非法添加物中响应比较弱的氢氯噻嗪, 通过对比该物质在 4 种模式下的响应强弱, 4 种模式如下:

模式 1: 设置仪器初始毛细管电压正离子模式: 3500 V, 负离子模式-1500 V, 正离子喷嘴电压 500 V, 负离子喷嘴电压-1500 V;

模式 2: 设置仪器初始毛细管电压正离子模式: 3000 V, 负离子模式-1000 V, 正离子喷嘴电压 500 V, 负离子喷嘴电压-1500 V;

模式 3: 设置仪器初始毛细管电压正离子模式: 3000 V, 负离子模式-2000 V, 正离子喷嘴电压 500 V, 负离子喷嘴电压-1500 V;

模式 4: 设置仪器初始毛细管电压正离子模式: 2000 V, 负离子模式-2500 V, 正离子喷嘴电压 500 V, 负离子喷嘴电压-1500 V。

得出正离子模式下毛细管电压设置为 3500 或者 3000V 时对于化合物响应影响不大, 但是设置为 2000 V 时化合物响应会明显降低; 负离子模式下毛细管电压设置为

-2000 V 的时候响应最强。本研究的 66 种非法添加物有的容易得到一个带正电荷的离子, 有的容易得到一个带负电荷的离子, 因此本方法采用的是正负离子切换扫描。

将混合标准品配置成 500 $\mu\text{g/L}$ 浓度, 取 1 mL 置入 2 mL 进样瓶中, 启动 LC/QQQ 软件, 通过自动优化得出离子源温度、干燥气流量、雾化气压、鞘气温度、鞘气(N_2)流量最优值, 确认最终质谱参数。图 2 为非法添加物标准品的总离子流色谱图。

3.4 线性方程及检出限

按 2.2 所述的方法配制系列混合标准工作溶液, 并进样扫描。以目标物母离子的色谱峰面积为纵坐标(Y), 以目标物的浓度为横坐标(X), 绘制标准曲线。得到各化合物的线性范围、线性方程和线性相关系数。参照 GB/T 27417-2017 《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》^[15]中的检出限的计算方法, 加入最低可接受浓度的样品空白独立测试 10 次, 检出限为 3S(S 为检测结果的标准偏差)。66 种化合物在 1~200 ng/mL 浓度范围内具有良好的线性(r^2 均大于 0.993), 各化合物的检出限为 7.8~42.5 $\mu\text{g/kg}$, 方法灵敏度高结果见表 2。

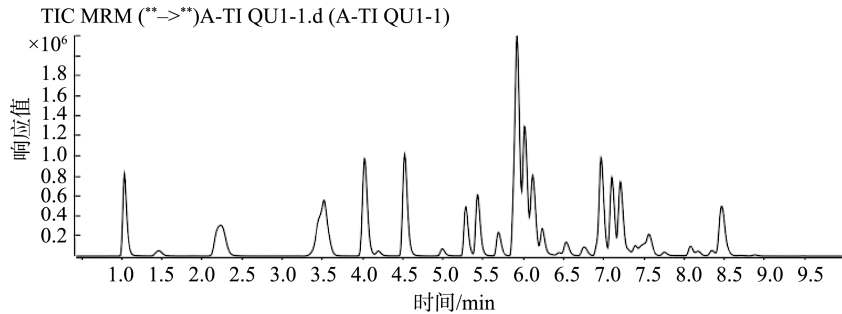


图 2 66 种化合物标准品的质谱离子流图
Fig.2 Mass spectrometry ion current diagram for 66 compounds

表 2 66 种化合物的线性回归方程、相关系数、线性范围和检出限
Table 2 Regression equations, correlation coefficients, linear ranges and limits for detection of 66 compounds

化合物	回归方程	相关系数	线性范围/(ng/mL)	检出限/(μg/kg)
利血平	$Y=1554.121670X-4860.365960$	0.9939	6.5 ~ 200	21.7
格列喹酮	$Y=664.559985X-1264.279431$	0.9993	4.6 ~ 200	15.3
羟基豪莫西地那非	$Y=331.796475X-665.360888$	0.9954	8.2 ~ 200	27.4
硫代艾地那非	$Y=192.180346X-371.433082$	0.9932	8.4 ~ 200	27.9
格列苯脲	$Y=186.483823X-27.123798$	0.9995	10 ~ 200	34.2
格列美脲	$Y=1026.694782X-1624.068202$	0.9994	4.4 ~ 200	14.8
豪莫西地那非	$Y=1238.787954X-1875.714019$	0.9985	9.6 ~ 200	32.0
伐地那非	$Y=2878.572760X+2960.109772$	0.9986	9.9 ~ 200	33.0
西地那非	$Y=308.273439X-180.860993$	0.9996	7.6 ~ 200	25.4
红地那非	$Y=270.626706X+625.757348$	0.9960	7.7 ~ 200	25.8
伪伐地那非	$Y=504.365005X-947.496082$	0.9987	4.4 ~ 200	14.8
那莫西地那非	$Y=606.648804X-972.710040$	0.9987	3.7 ~ 200	12.3
瑞格列奈	$Y=26308.840390X+7503.315818$	0.9999	10 ~ 200	34.6
那红地那非	$Y=389.578616X+1949.696621$	0.9990	3.4 ~ 200	11.5
格列吡嗪	$Y=1524.279606X-2457.084328$	0.9994	7.3 ~ 200	24.3
尼莫地平	$Y=2815.417956X-2897.992360$	0.9997	9.2 ~ 200	30.6
辛伐他汀	$Y=49.391369X-67.405490$	0.9995	9.0 ~ 200	29.9
氨氯地平	$Y=8796.730507X-11105.752091$	0.9996	7.3 ~ 200	24.4
氨基他达拉非	$Y=934.619271X+750.830979$	0.9982	9.9 ~ 200	33.0
他达拉非	$Y=808.975688X-1773.959266$	0.9975	7.8 ~ 200	26.1
尼索地平	$Y=558.571707X-79.069805$	0.9999	9.9 ~ 200	33.0
哌唑嗪	$Y=15373.165407X+50705.707868$	0.9965	12.8 ~ 200	42.5
格列波脲	$Y=650.824001X-925.739287$	0.9992	7.4 ~ 200	24.8
尼群地平	$Y=1777.017318X-2108.383235$	0.9999	8.6 ~ 200	28.8
罗格列酮	$Y=41953.024849X+55212.971941$	0.9991	6.4 ~ 200	21.5
吡咯列酮	$Y=48941.324456X+35257.455075$	0.9997	6.5 ~ 200	21.6
罗通定	$Y=50046.841730X+13963.115766$	0.9999	5.4 ~ 200	17.9

续表 2

化合物	回归方程	相关系数	线性范围/(ng/mL)	检出限/(μg/kg)
硝苯地平	$Y=2764.428063X+103.291242$	0.9999	2.8 ~ 200	29.3
三唑仑	$Y=4939.478521X-7134.152179$	0.9994	7.5 ~ 200	25.1
青藤碱	$Y=2413.084413X+5343.372977$	0.9977	3.5 ~ 200	11.8
呋塞米	$Y=110.308298X-120.405388$	0.9991	3.9 ~ 200	13.0
咪达唑仑	$Y=19002.811540X+28317.359568$	0.9989	8.2 ~ 200	27.2
格列齐特	$Y=1883.134312X-2654.483848$	0.9996	5.6 ~ 200	18.8
劳拉西洋	$Y=2739.030764X-3450.908810$	0.9998	7.4 ~ 200	24.8
酚酞	$Y=3411.515560X-3382.659347$	0.9998	6.4 ~ 200	21.4
氯硝西洋	$Y=1249.169363X-1920.879509$	0.9996	6.6 ~ 200	22.0
阿普唑仑	$Y=6663.890621X-5628.250200$	0.9998	6.8 ~ 200	22.7
扎来普隆	$Y=2550.982236X-1686.978996$	0.9999	4.8 ~ 200	16.0
氯氮卓	$Y=10573.521169X+340.519783$	0.9999	6.8 ~ 200	22.7
氢氯噻嗪	$Y=364.250074X-377.521056$	0.9994	2.3 ~ 200	7.8
艾司唑仑	$Y=8952.753653X-10042.815828$	0.9996	7.1 ~ 200	23.8
奥沙西洋	$Y=6291.437469X-7335.752202$	0.9998	6.9 ~ 200	22.9
地西洋	$Y=4739.472431X-4418.721398$	0.9996	5.7 ~ 200	18.9
硝西洋	$Y=8248.232353X-9983.575801$	0.9998	7.1 ~ 200	23.7
西布曲明	$Y=65506.491452X-87946.828420$	0.9993	8.6 ~ 200	28.5
文拉法辛	$Y=96041.633154X+131111.95240$	0.9994	3.7 ~ 200	12.3
氯苯那敏	$Y=69193.761794X-51479.828823$	0.9970	11 ~ 200	38.3
氯美扎酮	$Y=803.114372X-1015.666270$	0.9995	3.5 ~ 200	11.6
甲苯磺丁脲	$Y=2443.630977X-3787.572452$	0.9992	8.3 ~ 200	27.7
阿替洛尔	$Y=10591.021331X+16062.707317$	0.9967	2.8 ~ 200	9.5
N-单去甲基西布曲明	$Y=53612.927588X-80690.831571$	0.9989	9.0 ~ 200	29.9
N,N-双去甲基西布曲明	$Y=37772.514418X-62235.074398$	0.9990	9.4 ~ 200	31.2
沙丁胺醇	$Y=57598.627758X+70624.580196$	0.9980	3.7 ~ 200	9.8
司可巴比妥	$Y=24.434321X+44.073278$	0.9993	12 ~ 200	38.8
芬氟拉明	$Y=118446.368996X-134638.25997$	0.9998	3.6 ~ 200	12.1
苯巴比妥	$Y=6.490784X-11.093820$	0.9955	7.1 ~ 200	23.7
可乐定	$Y=2786.847869X+2540.012564$	0.9992	4.0 ~ 200	9.8
异戊巴比妥	$Y=25.051155X+23.183148$	0.9999	12 ~ 200	41.1
卡托普利	$Y=141.176954X-205.228695$	0.9991	5.1 ~ 200	16.9
苯乙双胍	$Y=82646.974250X+192657.37564$	0.9932	3.7 ~ 200	12.2
巴比妥	$Y=6.596546X-8.548953$	0.9974	3.7 ~ 200	12.2
麻黄碱	$Y=84411.099282X+70575.340858$	0.9998	3.0 ~ 200	10.3
丁二胍	$Y=69827.268484X+104778.206499$	0.9988	2.5 ~ 200	8.2
二甲双胍	$Y=22722.865836X+214674.515169$	0.9832	9.4 ~ 200	31.5
烟酸	$Y=4587.764081X-2480.952342$	0.9999	4.6 ~ 200	9.1
咖啡因	$Y=5291.340925X+6727.910257$	0.9999	4.7 ~ 200	9.2

3.5 回收率和精密度

为验证方法的准确性、合理性,选取 50、100、250 μg/kg 3 个浓度对液体、半固体、粉剂和片剂样品分别进行了加标实验,每个添加水平重复测定 8 次。由表 3 可知,目标化合物的回收率在 66.3%~120.4%之间,相对标准

偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.5%~26.3%,回收率和精密度满足日常检测要求。

3.6 实际样品检测结果

利用本方法对收集的 18 批次保健品进行了检测,检测结果均为未检出,没有检出非法添加物。

表 3 66 种化合物的回收率及 RSD 值(%)*(n=8)*
Table 3 Recoveries and the RSDs of 66 compounds(%)*(n=8)*

样品	加标量 50 μg/kg		加标量 100 μg/kg		加标量 250 μg/kg	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
液体样品 A	73.2~108.6	2.4~20.5	79.5~114.7	1.5~20.8	72.0~110.1	1.5~11.3
半固体样品 B	76.7~116.5	3.3~16.1	81.0~120.4	1.1~26.3	74.8~112.5	1.1~26.3
粉剂样品 C	66.3~115.4	0.9~18.6	68.9~119.3	1.2~23.8	72.7~114.9	1.6~21.3
片剂样品 D	68.5~115.7	1.4~18.2	69.6~116.2	0.5~19.1	71.7~114.9	0.5~16.3

4 结论与讨论

本研究建立了超高效液相色谱串联质谱法同时测定保健食品中的 66 种非法添加物,方法可在 10 min 内完成检测,检测速度快,灵敏度和精密度都较好。可以为国家对保健品抽检提供技术支持,是国家对市场上保健品行业监管方法的一种补充。

参考文献

[1] GB 16740-2014 食品安全国家标准 保健食品[S].
GB 16740-2014 National food safety standard-Health-care food [S].
[2] 中华人民共和国食品安全法(2018 年修订本)[Z]. 2019-01-18.
Food Safety Law of the People's Republic of China(2018 revision) [Z].
2019-01-18.
[3] 谢志洁. 健康产品中非法添加化学成分快速筛查方法理论与实践[M].
广州: 华南理工大学出版社, 2011.
Xie ZJ. Theory and practice of rapid screening method for illegal chemical
addition in health products [M]. Guangzhou: South China University of
Technology Press, 2011.
[4] 高青, 张喆, 戴红, 等. 薄层色谱法快筛中药制剂和保健食品 12 种镇
静催眠药[J]. 首都医药, 2007, 14(10): 52.
Gao Q, Zhang Z, Dai H, *et al.* Thin layer chromatography for quick
screening of herbal preparations and dietary supplement 12 sedative and
hypnotic drugs [J]. Cap Med, 2007, 14(10): 52.
[5] 林晨, 王李平, 林泽鹏, 等. 气相色谱测定保健食品中 3 种植物甾醇的
含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(15): 69-71.
Lin C, Wang LP, Lin ZP, *et al.* Determination of three phytosterols in
feedstuff by GC [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2014, 20(15): 69-71.
[6] 鲁杰, 杨大进, 方从容. 高效液相色谱法测定保健食品中枸橼酸西地
那非[J]. 中国卫生工程学, 2007, 6(3): 162-164.
Lu J, Yang DJ, Fang CR. Determ nation of sildenafil citrate in health food
by high-performance liquid chromatography [J]. Chin J Publ Health Eng,
2007, 6(3): 162-164.

[7] 朱小红, 马鹏飞, 徐翔. 气相色谱-质谱联用定性检测保健食品和中成
药中非法添加的镇静催眠类药物[J]. 中国药业, 2012, 21(19): 36-38.
Zhu XH, Ma PF, Xu X. Qualitative determination of sedative-hypnotic
drugs illegally added in health foods and traditional Chinese medicines by
GC-MS [J]. Chin Pharm, 2012, 21(19): 36-38.
[8] 朱小红, 李涛, 马鹏飞, 等. 气相色谱-质谱检测方法快速筛查保健食
品及中成药中 8 种非甾体抗炎药[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(10):
1847-1852.
Zhu XH, Li T, Ma PF, *et al.* GC-MS rapid screening of eight non-steroidal
antiflammatory drugs in health foods and traditional Chinese medicines [J].
Chin J Pharm Anal, 2012, 32(10): 1847-1852.
[9] Li Y, Zhang H, Hu J, *et al.* A GC-EI-MS-MS method for simultaneous
determination of seven adulterants in slimming functional foods [J]. J
Chromatogr Sci, 2012, 50(10): 928-933.
[10] 刘斌, 包懿, 郎乐, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨
质谱法快速筛查及定量分析保健品中 29 种非法添加物[J]. 食品安全
质量检测学报, 2019, 10(6): 1511-1518.
Liu B, Bao Y, Lang L, *et al.* Rapid screening and quantitative analysis of
29 kinds of illegally added compounds in diet health foods by ultra
performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap
high resolution mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(6):
1511-1518.
[11] 马微, 程丽, 张兰威, 等. 基质分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱
法同时测定减肥保健食品中 20 种违禁添加药物[J]. 分析化学, 2014,
42(8): 1161-1170.
Ma W, Cheng L, Zhang LW, *et al.* Simultaneous determination of 20
anti-obesity drugs illegally added in weight-loss functional foods by
matrix solid phase dispersion high performance liquid chromatography
tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2014, 42(8):
1161-1170.
[12] 王贞媛, 李丹, 文红梅, 等. LC-MS/MS 法快速筛选保健食品中非法添
加的 18 种止咳平喘化学成分[J]. 中华中医药学刊, 2012, 30(1):
172-175.
Wang ZY, Li D, Wen HM, *et al.* Screening for 18 Mixed illegally

cough-relieving chemical composition in health food by LC-MS/MS [J].

Chin J Tradit Chin Med, 2012, 30(1): 172-175.

- [13] 樊磊磊, 刘乃强, 李振国. UPLC-MS 定性定量检测稳糖安胶囊中降糖类化学药品[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(8): 87-91.

Fan LL, Liu NQ, Li ZG. Qualitative and quantitative determination of antidiabetic drugs in wentangan capsule by UPLC-MS [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2013, 19(8): 87-91.

- [14] 汪洁, 彭茗, 刘瑾, 等. 西地那非原料及其中成药制剂的红外光谱鉴别[J]. 中南药学, 2004, 2(3): 144-146.

Wang J, Peng M, Liu J, *et al.* Identification of sildenafil in medicinal substances and in traditional Chinese medicines by infrared spectrophotometry [J]. Cent South Pharm, 2004, 2(3): 144-146.

- [15] GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南[S].

GB/T 27417-2017 Guide for conformity assessment-Validation and verification of chemical analysis methods [S].

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



邓 晶, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: suzhlc@ponytest.com



施祖灏, 副研究员, 主要研究方向为食品安全研究。

E-mail: suzhlab@ponytest.com