

超高效液相色谱-四极杆/轨道阱高分辨质谱法快速筛查功能性保健食品中 19 种特征性成分

袁利杰^{1,2,3}, 纵 伟^{4*}

(1. 河南省食品检验研究院, 郑州 450003; 2. 食品安全快速检测与智慧监管技术国家重点实验室, 郑州 450003; 3. 河南省特殊食品工程技术研究中心, 郑州 450003; 4. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 郑州 450000)

摘 要: **目的** 建立超高效液相色谱-四极杆/轨道阱高分辨质谱法快速筛查功能性保健食品中 19 种特征性成分的分析方法。**方法** 以甲醇为提取液, 样品经超声、高速离心、过滤, 通过 XDB-C₁₈ 色谱柱分离, 以 0.1% 甲酸溶液(含 0.02 mol/L 醋酸铵)和甲醇作为流动相梯度洗脱, 选择正负离子实时切换和一级离子/自动触发二级离子扫描模式, 利用保留时间、一级离子和二级离子信息建立质谱数据库, 完成定性分析, 利用一级分子离子峰完成定量测定。**结果** 19 种特征性成分的一级离子质荷比实测值与理论值相对偏差均小于等于 8.10×10^{-6} , 19 种特征性成分在其相应的线性范围内存在线性关系, 相关系数均大于 0.99, 检出限为 0.25~1.00 mg/kg, 加标回收率为 72.33%~97.93%, 精密度为 1.09%~4.86%。**结论** 该方法抗干扰能力强, 准确度高, 可用于保健食品中 19 种特征性成分的快速筛查, 同时结合产品标签标识, 鉴别其使用原料的真伪性。

关键词: 功能性保健食品; 特征性成分; 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱; 质谱数据库; 定量分析

Rapid screening of 19 kinds of characteristic components in functional health food by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/orbital trap high resolution mass spectrometry

YUAN Li-Jie^{1,2,3}, ZONG Wei^{4*}

(1. Henan Province Food Inspection Research Institute, Zhengzhou 450003, China; 2. Key Laboratory of Food Safety Quick Testing and Smart Supervision Technology for State Market Regulation, Zhengzhou 450003, China; 3. Henan Special Food Engineering Technology Center, Zhengzhou 450003, China; 4. Zhengzhou University of Light Industry, School of Food and Bioengineering, Zhengzhou 450000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid method for screening 19 kinds of characteristic components in functional health food by ultra performance liquid chromatography quadrupole/orbitrap trap high resolution mass spectrometry. **Methods** Methanol was used as the extraction solvent. After ultrasonic, high-speed centrifugation and filtration, the separation was performed on XDB-C₁₈ column using 0.1% aqueous formic acid (0.02 mol/L ammonium acetate) and methanol as the mobile phase for gradient elution. The real-time switching of positive and negative ions and

基金项目: 河南省市场监督管理局科技计划项目(2020sj36)、国家自然科学基金项目(31901820)

Fund: Supported by the Science and Technology Planning Project of Henan Market Supervision Administration (2020sj36), and the National Natural Science Foundation of China (31901820)

*通信作者: 纵伟, 博士, 教授, 主要研究方向为食品与生物工程。E-mail: zongwei1965@126.com

*Corresponding author: ZONG Wei, Ph.D, Professor, Zhengzhou University of Light Industry, School of Food and Bioengineering, No.136, Kexuedao Road, Gaoxin District, Zhengzhou 450000, China. E-mail: zongwei1965@126.com

the primary ion/automatic trigger secondary ion scanning mode were selected, a mass spectrometry database was established using the retention time, primary ion and secondary ion information, so as to complete the qualitative analysis, and complete the quantitative determination using the primary molecular ion peak. **Results** The relative deviations between the measured mass number of ions of 19 kinds of characteristic components and the theoretical values were less than or equal to 8.10×10^{-6} . The 19 kinds of characteristic components had good linearity within their corresponding linear ranges, and all correlation coefficients were higher than 0.99. The limits of detection were 0.25–1.00 mg/kg, the recoveries were in the range of 72.33%–97.93% with the precision of 1.09%–4.86%. **Conclusion** The method has strong anti-interference ability and high accuracy and can meet the rapid screening of 19 kinds of characteristic components in functional health food. At the same time, the authenticity of the raw materials can be identified by combining with the product label.

KEY WORDS: functional health food; characteristic component; ultra performance liquid chromatography quadrupole/orbitrap trap high resolution mass spectrometry; mass database; quantification

0 引言

随着《“健康中国 2030”规划纲要》的出台以及新冠病毒在全球广泛传播,人们越来越重视身体保健,保健食品迎来了新的发展机遇^[1]。保健食品主要分为功能性保健食品和营养补充剂,国家规定了非营养补充剂类允许声称的保健功能有 24 种,常见的功能性保健食品所使用的原料主要有普通食品原料和药食同源类物品等。在保健食品的质量标准中,功效成分是表征保健功能的主要指标,目前市场上功能性保健食品质量参差不齐,使用产品原料混乱,大量无功效或功效性差的产品让消费者无法选择^[2],近年来保健食品抽检结果的报道^[3-4]也说明功效成分仍然存在不合格现象。保健食品中功效成分的检测方法主要包括光谱法^[5-7]、气相色谱法^[8-10]、液相色谱法^[11-16]、液相色谱-三重四极杆质谱法^[17-22]等,光谱法主要是用来测定功效成分为某一类成分的总量,如总皂苷、总黄酮、粗多糖等,但是以某一类成分总量表征功效成分存在产品功效成分不明确,功效成分不能对应所使用的原料种类等局限性,导致市场上出现使用代替原料的假冒伪劣产品^[23-25];液相色谱法是最常见的功效成分检测方法,但对于基质复杂的样品和无紫外可见或荧光吸收的化合物测定时存在一定难度。液相色谱-三重四极杆质谱法由于灵敏度高、选择性强等优点已经在保健食品检测中广泛使用,但是三重四极杆质谱法需要标准品优化仪器参数,依靠特征离子的相对丰度定性,在复杂基质样品分析中存在一定的假阳性风险。四极杆/轨道阱高分辨质谱是近年来在食品检测中使用较多的一种高分辨质谱技术^[26-31],它是一种结合静电场轨道阱和四极杆技术的快速傅里叶变换的新型高分辨质谱,既具有高分辨质谱分辨率高,一级二级离子信息丰富的优点,又具有高质量精度的特点,可以在不需要标准物质的情况下实现样品中目标物的高通量准确性筛查,同时可以利用一级离子的高分辨率和高质量精度特性对目标物进行准确定量,目前关于功能性保健食品中特征性成分的超高效液相

色谱-四极杆/轨道阱高分辨质谱法的测定鲜有文献报道。

本研究选择市面上常见的清咽润喉、缓解体力疲劳、有助于增强免疫力等功能性保健食品为研究基质,通过超高效液相色谱-四极杆/轨道阱高分辨质谱技术,对 19 种常见的特征性成分建立相应的标准质谱数据库,进行高通量快速筛查,利用一级质谱高精度质量数对其进行定量测定,同时结合产品标签标识,鉴别其使用原料的真伪性,为保健食品中功效成分的深入研究提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Q Exactive PlusTM 高分辨质谱仪(配有电喷雾离子源, electronically stored information, ESI)、Vanquish 超高效液相色谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);XS205 电子天平(感量 0.00001 g, 瑞士梅特勒-托利多集团);3-30K 离心机(德国 Sigma Laborzentrifugen 公司);KQ2200B 超声仪(昆山舒美超声仪器有限公司);Milli-Q 超纯水器(美国密理博公司)。

阿魏酸(纯度 99.7%)、大麦芽碱(纯度 98.4%)、丹参酮 IIA(纯度 99.5%)、茯苓酸(纯度 97.9%)、甘草酸(纯度 99.8%)、黄芪甲苷(纯度 98.6%)、罗汉果苷 V(纯度 99.6%)、人参皂苷 Ro(纯度 98.1%)、人参皂苷 Rb1(纯度 99.9%)、人参皂苷 Rc(纯度 98.5%)、人参皂苷 Rg1(纯度 99%)、淫羊藿苷(纯度 99.1%)(上海安谱实验科技股份有限公司);葛根素(纯度 95.4%)、红景天苷(纯度 98.8%)、牛蒡苷(纯度 95.0%)、原儿茶醛(纯度 99.6%)标准品(中国食品药品检定研究院);异嗪皮啉标准品(纯度 99.0%, 上海源叶生物科技有限公司);胆酸标准品(纯度 99.0%, 天津阿尔塔科技有限公司);绿原酸标准品(纯度 99.48%, 美国 Stanford Chemicals 公司);Agilent XDB C₁₈ 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.8 μm, 美国 Agilent 公司);Waters BEH C₁₈ 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司);乙腈、甲醇(色谱纯, 德国默克公司);醋酸

铵、甲酸(质谱级, 美国 Sigma-aldrich 公司)。

26 批次中保健食品购买于当地市场。

1.2 实验方法

1.2.1 混合标准溶液的配制

分别称取 19 种特征性成分标准品适量, 用甲醇制成质量浓度为 100.00 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液, 4℃冷藏保存; 取上述 19 种特征性成分标准储备液适量, 用甲醇制成质量浓度为 10.00 $\mu\text{g/mL}$ 的标准混合中间液, 4℃冷藏保存。分别准确移取上述标准混合中间液 5.00、10.00、20.00、50.00、100.00、250.00、500.00 μL 于 7 个 10 mL 容量瓶中, 用初始流动相稀释成质量浓度依次为 5.00、10.00、20.00、50.00、100.00、250.00、500.00 ng/L 系列标准工作曲线溶液, 由于工作曲线溶液浓度较低, 采用临用新配。

1.2.2 样品前处理

固体样品经制样机打碎, 研磨成粉状; 液体样品经充分混匀, 直接取用。称取制备好的样品 1 g(精确至 0.001 g), 于 50 mL 容量瓶中, 加入 30 mL 甲醇, 振荡混匀, 超声 20 min, 冷却至室温, 再用甲醇稀释至容量瓶刻度, 混匀, 经孔径为 0.22 μm 滤膜过滤, 得待测溶液。

1.2.3 超高效液相色谱-四极杆/轨道阱高分辨质谱条件

(1) 高效液相色谱条件

色谱柱为 Agilent XDB C₁₈ (50 mm $\times$ 2.1 mm, 1.8 μm); 柱温为 35℃; 进样体积为 5 μL ; 流速为 300 $\mu\text{L/min}$; 流动相为 0.1% 甲酸溶液(含 0.02 mol/L 醋酸铵)(A)和甲醇(B); 洗脱程序: 0~1 min, 95% A; 1~2 min 95%~80% A; 2~4 min, 80%~40%; 4~12 min, 40%~5% A; 12~13 min, 5%~95% A; 13~16 min, 95% A。

(2) 质谱条件

电离模式: ESI 源(正负离子实时切换); 毛细管电压: 3.0 kV(正)、2.5 kV(负); 离子传输管温度 350℃; 离子源加热温度 250℃; 鞘气压力 35 psi, 辅助气压力 5 psi; 离子透镜(S-lens)电压 50 V; 扫描模式一级离子/自动触发二级离子扫描模式(Full MS/dd-MS²)。全扫描分辨率 70000, 质量数范围(m/z) 100~1500, 自动增益控制(automatic gain control, AGC) 1.00×10^6 , 驻留时间(以下简称 IT) 50 ms。二级扫描分辨率 17500, AGC 5.00×10^5 , IT 50 ms, 分离窗(m/z) 2.00, 归一化碰撞能量为 20、40、60 eV。19 种特征性成分的质谱分析参数见表 1。

表 1 19 种特征性成分的质谱分析参数
Table 1 Mass spectrometric parameters of 19 kinds of characteristic components

化合物	分子式	离子峰类型	一级离子理论质量数(m/z)	一级离子实测质量数(m/z)	一级离子相对质量偏差 $\times 10^{-6}$	二级离子(m/z)
阿魏酸	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	ESI ⁻	193.04954	193.05067	1.10	134.03623; 178.02740; 193.04954; 121.02841; 149.05971
大麦芽碱	C ₁₀ H ₁₅ NO	ESI ⁺	166.12282	166.1227	0.72	121.06479; 93.06988; 103.05423; 53.03858; 58.06513
丹参酮IIA	C ₁₉ H ₁₈ O ₃	ESI ⁺	295.13281	295.13278	0.10	249.12739; 266.09375; 235.07536; 207.0815; 277.12231
胆酸	C ₂₄ H ₄₀ O ₅	ESI ⁻	407.27920	407.2807	3.70	343.265; 363.29205; 289.21621; 194.20290; 251.20056
茯苓酸	C ₃₃ H ₅₂ O ₅	ESI ⁻	527.37310	527.37469	3.00	465.33742; 221.19109; 97.06479; 59.01275; 481.36762
葛根素	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	ESI ⁺	417.11795	417.11783	0.30	297.07575; 381.09688; 363.08631; 321.07575; 281.08084
甘草酸	C ₄₂ H ₆₂ O ₁₆	ESI ⁻	821.39541	821.39777	2.90	351.05714; 193.03562; 175.02505; 113.02332; 433.24321
红景天苷	C ₁₄ H ₂₀ O ₇	ESI ⁻	299.11253	299.11389	4.60	89.02332; 59.01276; 101.2332; 131.03522; 119.03522
黄芪甲苷	C ₄₁ H ₆₈ O ₁₄	ESI ⁺	807.44934	807.44922	0.15	143.10666; 437.34141; 297.22129; 767.45762; 731.43649
罗汉果苷 V	C ₆₀ H ₁₀₀ O ₂₉	ESI ⁺	1285.64355	1285.64294	0.47	305.24751; 457.36762
绿原酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	ESI ⁻	353.08671	353.0882	4.20	191.05635; 161.02332; 85.02841; 179.03389; 93.03349
牛蒡苷	C ₂₇ H ₃₄ O ₁₁	ESI ⁻	533.07874	533.08209	6.30	373.16456; 305.11722
人参皂苷 Rb1	C ₅₄ H ₉₂ O ₂₃	ESI ⁻	1107.59457	1107.59644	1.70	945.54468; 631.71153; 515.16417; 433.20682; 113.02332

表 1(续)

化合物	分子式	离子峰类型	一级离子理论质量数(m/z)	一级离子实测质量数(m/z)	一级离子相对质量偏差×10 ⁻⁶	二级离子(m/z)
人参皂苷 Rc	C ₅₃ H ₉₀ O ₂₂	ESI ⁻	1077.58400	1077.58557	1.50	621.43794; 459.3878; 783.4931; 131.03389; 191.05501
人参皂苷 Rg1	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₄	ESI ⁻	845.49152	845.49133	0.22	637.43211; 475.37928
人参皂苷 Ro	C ₄₈ H ₇₆ O ₁₉	ESI ⁻	955.48971	955.492	2.40	793.36864; 433.36226; 99.00767; 633.36920; 523.37819
淫羊藿苷	C ₃₃ H ₄₀ O ₁₅	ESI ⁺	677.24347	677.24323	0.35	313.07066; 531.18609; 369.13326; 85.02841; 433.22208
异嗪皮啶	C ₁₁ H ₁₀ O ₅	ESI ⁻	221.04445	221.04565	5.40	190.9975; 206.02231; 163.00259; 221.04445; 135.00767
原儿茶醛	C ₇ H ₆ O ₃	ESI ⁻	137.02332	137.02443	8.10	109.02841; 81.03349; 93.03349; 119.01276; 65.03858

1.3 数据统计分析

数据采用 SPSS 22.0 软件进行统计学处理, 以方差分析(analysis of variance, ANOVE)和 Duncan 进行单因素方差分析, 以 $P<0.05$ ($n=6$)为差异有统计学意义, 配对样本 t 检验以 $P<0.05$ ($n=2$)为差异有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

研究对比了 0.1%甲酸溶液、0.02 mol/L 醋酸铵溶液、0.1%甲酸溶液(含 0.02 mol/L 醋酸铵)、甲醇、乙腈作为流

动相时 19 种特征性成分的峰型及分离情况, 结果表明, 水相选择 0.1%甲酸溶液(含 0.02 mol/L 醋酸铵)时, 19 种特征性成分的质谱响应均相对较高; 乙腈作为有机相时, 部分化合物峰型呈现拖尾现象, 最终选择甲醇和 0.1%甲酸溶液(含 0.02 mol/L 醋酸铵)体系作为流动相, 19 种特征性成分在 10 min 内全部流出。同时实验考察了 Agilent XDB C₁₈ (50 mm×2.1 mm, 1.8 μm)和 Waters BEH C₁₈ (50 mm×2.1 mm, 1.7 μm)两个品牌的 C₁₈ 色谱柱, 图谱显示 19 种特征性成分的提取离子色谱图均分离良好, 但是在 Waters BEH C₁₈ 色谱柱上大麦芽碱色谱峰展宽现象明显, 所以实验选择 Agilent XDB C₁₈ 色谱柱(见图 1)。

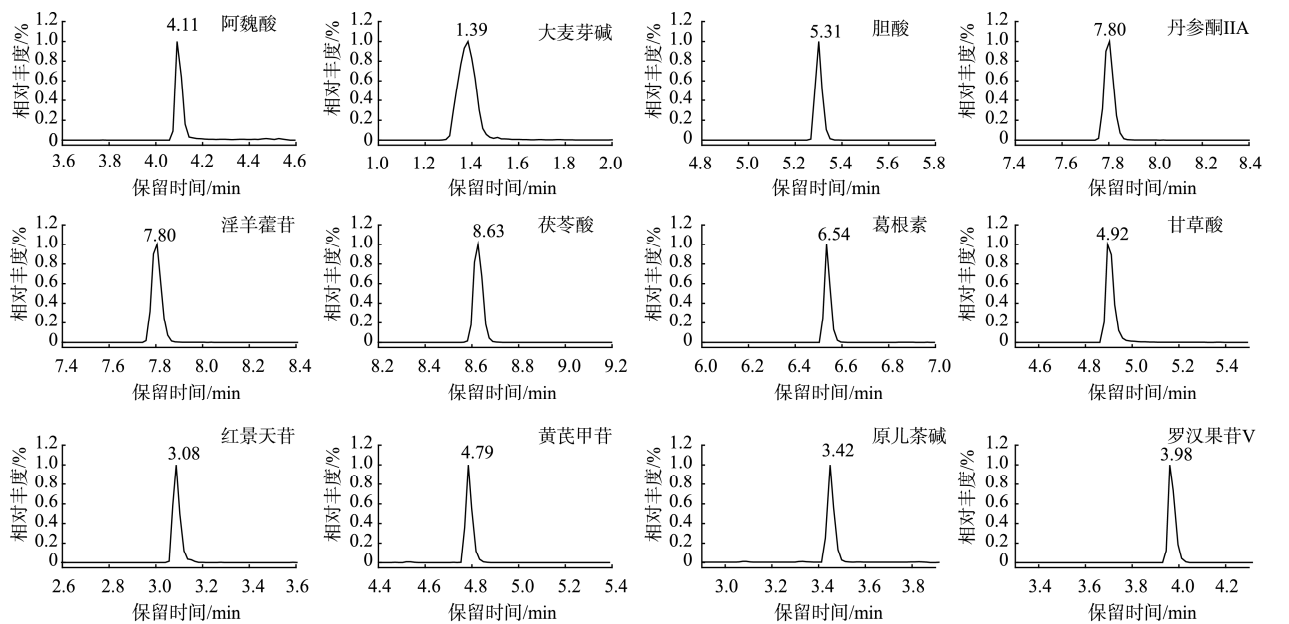


图 1 19 种特征性成分色谱图
Fig.1 Chromatograms of 19 kinds of characteristic components

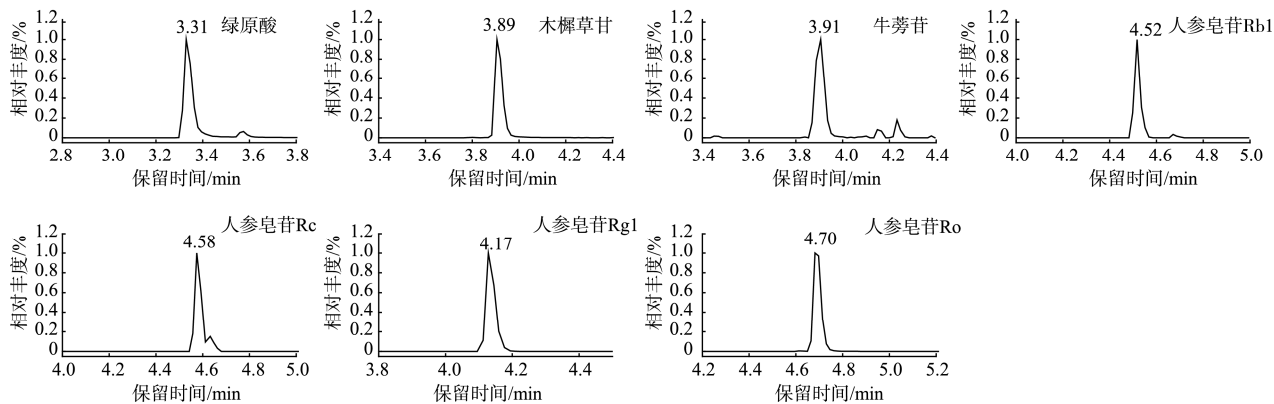


图 1(续) 19 种特征性成分色谱图

Fig.1 Chromatograms of 19 kinds of characteristic components

2.2 提取液考察

分别以 1 号保健液(含人参皂苷 Rg1 为 0.685 mg/kg)和草珊瑚含片(含异嗪皮啶、原儿茶醛、牛蒡苷分别为 29.354、5.321、8.596 mg/kg)为基质样品,考察 50 mL 的甲醇、乙醇、乙腈对 19 种特征性成分提取回收率的影响。3 种提取液对两种基质样品中检出的特征性成分提取浓度结果表明,乙醇、乙腈的提取浓度明显高于甲醇;为了进一步优化提取液,对两种基质样品中未检出的特征性成分加入标准物质 5.0 μg 进行提取效率考察,结果表明大麦芽碱和葛根素在乙腈中回收率低于 70.00%,其余添加的特征性成分在乙醇和乙腈中回收率均偏高,原因可能为提取液中共流杂质物较多,干扰目标物的测定;甲醇作为提取液时,两种基质中添加的特征性成分加标回收率为 74.83%~93.21%(见图 2、3),所以选择甲醇作为提取液。

2.3 提取液体积和基质效应考察

以 1 号保健液和草珊瑚含片为基质样品,考察 10、25、50 mL 提取液体积对添加的特征性成分回收率的影响,添加两种基质样品中未检出的特征性成分标准物质 5.0 μg ,结果表明添加的特征性成分在提取液体积为 10、25、50 mL 时,加标回收率随着甲醇用量的增大有明显升高趋势(见图 4、5),提取体积为 50 mL 时,添加的特征性成分回收率均能达到 74.83%以上,表明保健食品基质复杂,添加的特征性成分存在不同程度的基质抑制效应,但随着甲醇用量的增加,基质效应逐渐消除,考虑到保健食品中特征性成分一般含量较高,故选择提取液体积为 50 mL。

2.4 超声时间考察

以 1 号保健液和草珊瑚含片为基质样品,添加两种基质样品中未检出的特征性成分标准物质 5.0 μg ,考察超声时间为 5、10、15、20、25 min 时对添加的特征性成分回收率的影响,结果表明两种样品基质中添加的特征性成分的加标回收率在超声时间为 10 min 时均能达到 72.89%~87.34%。

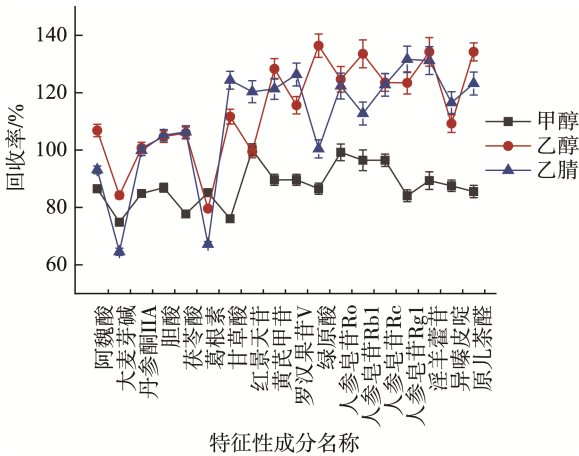


图 2 1 号保健液中 18 种添加特征性成分在不同提取溶剂中的回收率

Fig.2 Recoveries of 18 kinds of characteristic components in No.1 health care solution in different extraction solvents

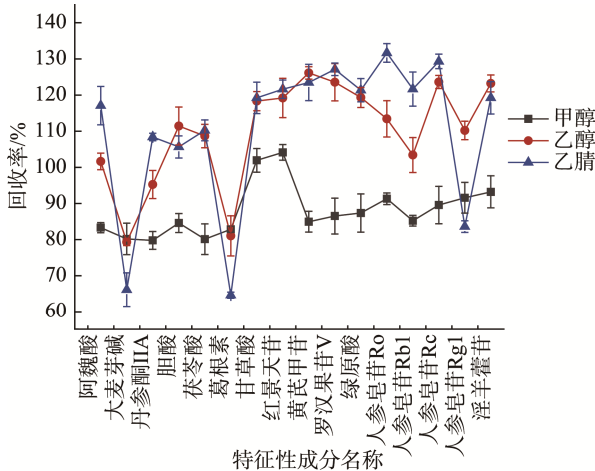


图 3 草珊瑚含片中 16 种添加特征性成分在不同提取溶剂中的回收率

Fig.3 Recoveries of 16 kinds of characteristic compounds in Caoshanhu tablet in different extraction solvents

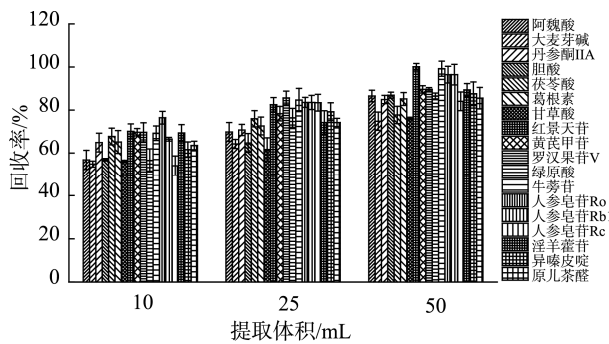


图 4 保健液中 18 种添加特征性成分在不同提取体积的回收率
Fig.4 Recoveries of 18 kinds of characteristic components in LiK health care liquid at different extractions

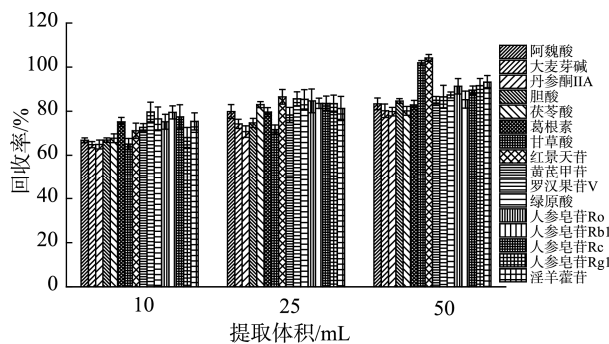


图 5 草珊瑚含片中 16 种添加特征性成分在不同提取体积的回收率
Fig.5 Recoveries of 16 kinds of characteristic components in Caoshanhu tablet at different extraction volumes

为了进一步考察实际样品的含量提取情况, 取苦瓜西洋参铬软胶囊、红景天参杞胶囊、1 号保健液、罗汉果糖、草珊瑚含片 5 种样品, 按照 1.2.2 处理, 分别超声 5、10、15、20、25 min, 比较不同超声时间条件下检出特征性成分含量的变化, 样品中特征性成分含量不在线性范围内的可逐级稀释, 结果表明, 在 5~20 min 内, 5 种样品基质中检出的特征性成分含量随着超声时间延长逐渐增大, 通过单因素方差分析, 部

分特征性成分含量存在显著差异性($P<0.05$)(见表 2), 在超声时间为 20 和 25 min 时, 样品中特征性成分含量均变化不明显, 所以最终超声时间确定为 20 min。

2.5 质谱条件优化

考虑到同时定性和定量, 仪器条件选择 Full MS/dd-MS² 模式在质量数 100~1500 m/z 范围内进行扫描, 结果发现分辨率越高, 质量数精度越好, 但是扫描点数减少, 化合物响应灵敏度降低, 综合上述考虑, 实验确定一级和二级质谱分辨率为 70000、17500, 既充分利用质量数的高分辨率进行定性分析, 又获得了更多碎片离子信息, 同时缩短分析时间, 19 种特征性成分的一级离子质荷比实测值与理论值偏差小于 8.10×10^{-6} (见表 1)。

2.6 数据库建立

研究取 19 种特征性成分的标准物质混合溶液 (200.00 $\mu\text{g/L}$) 进行质谱扫描, 连续进样 6 次, 获得 19 种目标物的保留时间、一级离子及二级离子信息, 利用 Xcalibur 软件选取与理论值偏差小的一级分子离子, 筛选相应的 3~5 个二级离子, 建立 19 种特征性成分标准物质数据库, 实现在无标准品的情况下, 通过数据库快速筛查定性分析样品中含有的 19 种特征性成分。

2.7 检出限、线性关系、准确度与精密度

研究采用在空白基质中添加不同浓度的标准物质, 以能够获得二级离子的最低质量浓度为检出限, 实验取 1 号保健液(含人参皂苷 Rg1 为 0.685 mg/kg)作为样品基质, 逐级稀释该样品溶液至能够获取人参皂苷 Rg1 二级离子的最低质量浓度, 即人参皂苷 Rg1 的检出限为 0.34 mg/kg ; 其余 18 种特征性成分的检出限采用在 1 号保健液添加不同浓度的标准物质, 能获取相应二级离子时的最低质量浓度, 即为该目标物的检出限, 其余 18 种特征性成分的检出限为 0.25~1.00 mg/kg (见表 3)。

表 2 不同超声时间时 5 种样品基质中特征性成分含量变化(n=6)						
Table 2 Changes of the content of characteristic components in 5 kinds of samples under different ultrasonic time (n=6)						
样品名称	特征性成分	提取浓度/(mg/kg)				
		5 min	10 min	15 min	20 min	25 min
苦瓜西洋参 铬软胶囊	牛蒡苷	24.353±2.54 ^b	28.156±3.08 ^{ab}	33.441±1.92 ^a	34.128±2.53 ^a	33.986±1.94 ^a
	人参皂苷 Rb1	156.423±3.81 ^d	187.156±4.05 ^c	197.712±2.81 ^b	213.128±1.97 ^a	213.423±2.18 ^a
	人参皂苷 Rc	611.251±4.15 ^d	659.452±3.27 ^c	695.328±2.49 ^b	723.354±2.47 ^a	723.809±1.94 ^a
	人参皂苷 Rg1	295.224±3.54 ^d	325.241±2.56 ^c	335.378±2.08 ^b	341.725±1.54 ^a	340.714±1.72 ^a
	人参皂苷 Ro	8.421±3.85 ^b	13.254±2.34 ^a	14.951±1.46 ^a	16.524±2.61 ^a	16.253±2.38 ^a
红景天参杞 胶囊	淫羊藿苷	332.051±3.11 ^d	356.125±2.19 ^c	385.526±2.18 ^b	396.854±1.75 ^a	395.861±2.05 ^a
	红景天苷	4.215±4.02 ^b	7.851±3.21 ^{ab}	10.124±2.33 ^a	12.214±2.01 ^a	12.321±2.71 ^a
	原儿茶醛	0.102±3.51 ^a	0.305±2.79 ^a	0.712±2.54 ^a	0.835±1.67 ^a	0.796±2.05 ^a
	人参皂苷 Rg1	0.826±4.17 ^a	1.121±3.04 ^a	1.564±3.11 ^a	1.721±1.88 ^a	1.720±1.34 ^a
1 号 罗汉 果糖	人参皂苷 Rg1	0.111±3.13 ^a	0.352±2.27 ^a	0.607±2.31 ^a	0.685±1.58 ^a	0.681±2.14 ^a
	牛蒡苷	2.244±2.96 ^b	5.524±3.24 ^{ab}	8.245±3.14 ^a	9.423±2.82 ^a	9.021±2.12 ^a
	罗汉果苷 V	42.235±3.27 ^c	47.329±2.57 ^b	49.362±2.46 ^{ab}	51.284±1.21 ^{ab}	51.863±1.57 ^a
草珊瑚含片	牛蒡苷	3.125±3.09 ^b	6.325±2.73 ^{ab}	8.068±2.19 ^a	8.596±2.08 ^a	8.503±2.81 ^a
	异嗪皮啶	23.356±2.18 ^b	27.359±3.11 ^{ab}	28.563±2.04 ^a	29.354±2.34 ^a	29.253±2.34 ^a
	原儿茶醛	0.856±3.28 ^a	3.412±2.19 ^a	4.256±3.16 ^a	5.321±2.79 ^a	5.201±2.17 ^a

注: 同一个样品中同一种特征性成分不同字母表示显著性差异, $P<0.05$ 。

表 3 19 种特征性成分的线性范围、线性方程、相关系数和检出限

Table 3 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients, limits of detection of 19 kinds of characteristic components

化合物名称	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数(r)	检出限/(mg/kg)
阿魏酸	20.00~500.00	$Y = 1.47 \times 10^5 X - 1.86 \times 10^5$	0.9956	1.00
大麦芽碱	20.00~500.00	$Y = 1.75 \times 10^6 X - 4.72 \times 10^7$	0.9915	1.00
丹参酮	20.00~500.00	$Y = 1.27 \times 10^6 X - 6.67 \times 10^7$	0.9910	1.00
胆酸	20.00~500.00	$Y = 1.59 \times 10^5 X - 6.10 \times 10^6$	0.9902	1.00
茯苓酸	10.00~500.00	$Y = 1.17 \times 10^5 X - 7.05 \times 10^5$	0.9981	0.50
葛根素	5.00~500.00	$Y = 5.89 \times 10^4 X - 7.89 \times 10^4$	0.9996	0.25
甘草酸	20.00~500.00	$Y = 1.52 \times 10^8 X - 1.22 \times 10^6$	0.9971	1.00
红景天苷	10.00~500.00	$Y = 9.57 \times 10^3 X - 1.22 \times 10^6$	0.9942	0.50
黄芪甲苷	10.00~500.00	$Y = 3.67 \times 10^4 X - 2.50 \times 10^5$	0.9943	0.50
罗汉果苷 V	20.00~500.00	$Y = 2.37 \times 10^3 X - 9.05 \times 10^4$	0.9901	1.00
绿原酸	20.00~500.00	$Y = 2.96 \times 10^4 X - 4.20 \times 10^5$	0.9982	1.00
牛蒡苷	20.00~500.00	$Y = 4.64 \times 10^3 X - 4.75 \times 10^5$	0.9933	1.00
人参皂苷 Rb1	5.00~500.00	$Y = 2.92 \times 10^3 X - 4.40 \times 10^5$	0.9947	0.25
人参皂苷 Rc	5.00~500.00	$Y = 3.26 \times 10^3 X - 5.93 \times 10^5$	0.9921	0.25
人参皂苷 Rg1	5.00~500.00	$Y = 2.62 \times 10^4 X - 4.82 \times 10^4$	0.9984	0.34
人参皂苷 Ro	5.00~500.00	$Y = 2.06 \times 10^4 X - 1.16 \times 10^5$	0.9975	0.25
淫羊藿苷	5.00~500.00	$Y = 8.37 \times 10^4 X - 1.14 \times 10^6$	0.9911	0.25
异嗪皮啶	10.00~500.00	$Y = 3.73 \times 10^4 X - 5.41 \times 10^5$	0.9983	0.50
原儿茶醛	10.00~500.00	$Y = 4.62 \times 10^5 X - 3.64 \times 10^6$	0.9980	0.50

四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱技术的一级离子分辨率可达到 70000, 有较好的抗干扰能力, 同时单次校正质量轴后一周内均具有较好的质量精度, 实验利用一级离子的高分辨率和高精度特性进行定量分析, 采用 Full MS/dd-MS² 扫描模式, 一次扫描既完成了一级二级离子的定性分析, 又利用一级离子完成 19 种特征性成分的定量分析, 研究配制 19 种特征性成分标准工作溶液质量浓度为 5.00、10.00、20.00、50.00、100.00、250.00、500.00 ng/mL, 以质量浓度(ng/mL)为 X-轴, 以质谱响应为 Y-轴, 制作标准工作曲线, 19 种特征性成分均在相应的范围内存在较好的线性关系, *r* 值大于 0.99(见表 3)。

取 1 号保健液、罗汉果糖、草珊瑚含片作为不同类型的样品基质进行加标回收实验, 1 号保健液中含人参皂苷 Rg1 为 0.685 mg/kg, 由于含量较低, 在进行人参皂苷 Rg1

加标回收实验时采取扣除该基质中的人参皂苷 Rg1 的量计算加标回收率; 罗汉果糖中含罗汉果苷 V 51.284 mg/kg、牛蒡苷 9.423 mg/kg, 草珊瑚含片中含异嗪皮啶 29.354 mg/kg、原儿茶醛 5.321 mg/kg、牛蒡苷 8.596 mg/kg, 由于罗汉果糖和草珊瑚含片中含有上述特征性成分, 且含量较高, 因此罗汉果糖中不适合做罗汉果苷 V、牛蒡苷的加标回收率实验, 草珊瑚含片中不适合做异嗪皮啶、原儿茶醛、牛蒡苷的加标回收率实验。3 种样品基质中其余特征性成分添加量水平分别为 0.40、2.00、8.00 mg/kg, 每个添加量制备 6 个样品, 按 1.2 操作, 3 种样品基质中 19 种特征性成分加标回收率为 72.33%~97.93%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 1.09%~4.86%(见表 4), 可满足方法学验证要求。

表 4 19 种特征性成分在 3 种样品基质中的加标回收率和精密度(*n*=6, %)

Table 4 Spiked recoveries and the precision of 19 kinds of characteristic components in 3 kinds of samples (*n*=6, %)

特征性成分	添加量 (mg/kg)	1 号保健液	罗汉果糖	草珊瑚含片
		回收率(RSDs)	回收率(RSDs)	回收率(RSDs)
阿魏酸	0.40; 2.00; 8.00	76.72 (3.67); 83.54 (3.12); 82.76 (2.13)	76.96 (3.44); 89.38 (2.96); 91.69 (1.80)	83.12 (4.03); 85.52 (2.61); 82.58 (2.76)
大麦芽碱	0.40; 2.00; 8.00	75.64 (3.17); 78.27 (2.73); 79.33 (2.25)	85.95 (3.11); 88.72 (2.46); 82.25 (1.73)	82.37 (2.53); 85.43 (3.35); 86.12 (2.14)
丹参酮	0.40; 2.00; 8.00	82.57 (3.16); 84.67 (2.82); 82.73 (2.23)	82.12 (2.13); 85.92 (1.68); 87.37 (2.92)	86.78 (3.51); 85.14 (2.08); 87.35 (2.58)
胆酸	0.40; 2.00; 8.00	83.57 (3.36); 87.35 (2.44); 89.22 (2.04)	83.78 (2.93); 86.44 (3.06); 93.76 (2.43)	82.17 (3.55); 91.22 (2.33); 93.64 (1.97)
茯苓酸	0.40; 2.00; 8.00	86.29 (3.85); 92.87 (2.66); 95.80 (2.47)	82.76 (3.93); 85.15 (2.57); 93.74 (1.59)	88.11 (2.12); 93.46 (2.43); 96.75 (1.52)
葛根素	0.40; 2.00; 8.00	76.39 (3.21); 75.90 (3.34); 78.62 (2.75)	78.37 (4.11); 78.34 (3.40); 77.92 (2.93)	86.34 (3.98); 97.26 (3.12); 79.10 (2.94)
甘草酸	0.40; 2.00; 8.00	81.38 (2.22); 86.56 (3.07); 89.63 (2.36)	86.17 (2.52); 88.47 (3.10); 93.33 (2.86)	85.22 (3.79); 91.85 (2.86); 93.92 (2.35)

表 4(续)

特征性成分	添加量/(mg/kg)	1 号保健液	罗汉果糖	草珊瑚含片
		回收率(RSDs)	回收率(RSDs)	回收率(RSDs)
红景天苷	0.40; 2.00; 8.00	75.18 (3.53); 83.51 (2.45); 89.80 (2.72)	75.30 (3.73); 75.63 (2.84); 86.19 (1.52)	76.13 (3.53); 83.45 (2.97); 85.83 (1.32)
黄芪甲苷	0.40; 2.00; 8.00	76.32 (4.21); 83.56 (3.23); 86.92 (2.34)	72.33 (4.04); 81.54 (2.29); 87.53 (1.86)	81.11 (3.24); 85.71 (2.83); 88.11 (1.91)
罗汉果苷 V	0.40; 2.00; 8.00	81.25 (4.33); 83.80 (3.59); 87.63 (2.13)	/; /; /	75.16 (4.63); 83.57 (3.83); 87.14 (2.11)
绿原酸	0.40; 2.00; 8.00	76.26 (4.56); 76.35 (3.88); 78.27 (2.93)	81.37 (4.25); 83.75 (3.41); 88.76 (2.93)	79.31 (4.32); 82.74 (3.24); 86.44 (2.05)
牛蒡苷	0.40; 2.00; 8.00	88.35 (4.31); 85.97 (2.24) 97.93 (2.50)	/; /; /	/; /; /
人参皂苷 Rb1	0.40; 2.00; 8.00	83.48 (4.12); 83.74 (3.24); 89.54 (2.78)	81.77 (3.46); 85.79 (3.07); 90.42 (3.42)	89.21 (4.74); 86.37 (4.24); 86.24 (2.95)
人参皂苷 Rc	0.40; 2.00; 8.00	92.31 (4.86); 88.34 (3.44); 96.44 (2.05)	84.33 (4.52); 87.71 (3.14); 88.06 (2.91)	91.32 (4.74); 82.74 (3.64); 81.44 (2.55)
人参皂苷 Rg1	0.40; 2.00; 8.00	82.78 (4.05); 83.42 (3.13); 85.34 (2.21)	79.72 (2.22); 81.47 (2.18); 82.67 (2.37)	78.38 (4.32); 82.63 (2.46); 84.92 (1.98)
人参皂苷 Ro	0.40; 2.00; 8.00	83.33 (3.71); 91.55 (2.08); 95.42 (4.14)	79.07 (3.20); 81.37 (3.39); 93.47 (4.73)	83.27 (3.59); 81.06 (2.34); 85.47 (4.50)
淫羊藿苷	0.40; 2.00; 8.00	88.65 (3.04); 81.66 (2.79); 85.27 (4.53)	87.64 (3.81); 93.72 (2.49); 95.47 (4.03)	89.25 (3.24); 91.56 (2.91); 95.40 (3.53)
异嗪皮啶	0.40; 2.00; 8.00	89.25 (3.54); 81.27 (2.87); 85.07 (4.19)	82.05 (3.76); 88.16 (2.24); 87.32 (4.05)	/; /; /
原儿茶醛	0.40; 2.00; 8.00	82.85 (3.21); 88.01 (1.09); 87.15 (3.51)	83.71 (2.07); 95.71 (3.34); 91.32 (3.67)	/; /; /

注: /代表基质中未做该特征性成分的加标回收率实验。

2.8 高分辨质谱法和三重四极杆质谱法测定结果比较

研究以苦瓜西洋参铬软胶囊、红景天参杞胶囊、1 号保健液、罗汉果糖、草珊瑚含片 5 种样品中特征性成分为目标物, 按照 1.2.2 方法进行处理, 分别利用高分辨质谱法和三重四极杆质谱法进行测定, 样品中特征性成

分含量不在线性范围内的可逐级稀释, 对两种方法测定结果进行配对样本 *t* 检验, 结果显示两种检测方法对 5 种样品中特征性成分的测定结果无显著性差异(*P*>0.05), *t* 值越大, 表明配对样本均值差异越大, *t* 值正负表明高分辨质谱法测定结果低于或高于三重四极杆质谱法测定结果, 见表 5。

表 5 5 种样品中特征性成分的高分辨质谱法与三重四极杆质谱法测定结果比较
Table 5 Comparison of determination results of characteristic components in 5 kinds of samples by high resolution mass spectrometry and triple quadrupole mass spectrometry

样品名称	特征性成分	三重四极杆质谱法/(mg/kg)		高分辨质谱法/(mg/kg)		<i>t</i>	<i>P</i>
		平行样 1	平行样 2	平行样 1	平行样 2		
苦瓜西洋参铬软胶囊	黄芪甲苷	30.208	29.153	31.415	31.265	-3.667	0.169
	牛蒡苷	34.532	33.245	36.853	38.354	-2.665	0.229
	人参皂苷 Rb1	210.281	209.235	213.516	221.125	-1.748	0.331
	人参皂苷 Rc	725.124	721.254	723.809	712.256	1.342	0.408
	人参皂苷 Rg1	345.254	350.231	340.714	331.235	1.628	0.351
	人参皂苷 Ro	14.951	13.253	16.253	18.235	-1.708	0.337
	淫羊藿苷	390.325	381.234	395.354	401.234	-1.672	0.343
红景天参杞胶囊	红景天苷	14.534	13.254	12.254	13.245	1.008	0.497
	原儿茶醛	0.623	0.785	0.796	0.835	-1.813	0.321
	人参皂苷 Rg1	1.253	1.065	1.325	1.489	-1.409	0.393
1 号保健液	人参皂苷 Rg1	0.525	0.489	0.685	0.546	-2.107	0.282
罗汉果糖	牛蒡苷	11.254	9.235	9.021	11.236	0.055	0.965
	罗汉果苷 V	53.452	49.536	51.863	50.236	0.388	0.764
草珊瑚含片	牛蒡苷	10.254	9.356	8.503	10.235	0.332	0.796
	异嗪皮啶	31.211	29.531	29.253	30.264	0.455	0.728
	原儿茶醛	4.025	4.215	5.201	4.297	-1.150	0.456

2.9 样品测定

对采集的 26 批样品用本方法进行检测, 并与标准质谱库相比对, 结果表明, 25 批次类保健食品结合其配料表中标识的原料, 均有相应原料的特征性成分检出, 有的样品同时检出多种特征性成分, 1 批次标识含葛根的产品未检出主要特征性成分葛根素。5 批次含罗汉果类保健食品均检出了特征性成分罗汉果苷 V, 含量为 30.218~5004.543 mg/kg; 4 批次含西洋参的产品均同时检出了人参皂苷 Rb1、Rc、Rg1、Ro 特征性成分, 含量分别为 176.315~453.724、285.181~4302.307、15.328~1735.439、3.231~695.763 mg/kg; 2 批次标识含西洋参类产品只检出了人参皂苷 Rg1, 含量为 0.685、1.721 mg/kg; 4 批次草珊瑚含片中检出异嗪皮啉特征性成分, 含量为 7.351~323.983 mg/kg; 2 批次红景天类保健食品检出特征性成分红景天苷, 含量为 12.214、75.785 mg/kg; 2 批次淡斑口服液检出阿魏酸, 含量为 54.742、63.062 mg/kg; 1 批次含葛根的胶囊类保健食品检出葛根素, 含量为 345.093 mg/kg; 5 批次含金银花类保健食品均检出主要特征性成分绿原酸, 含量为 357.492~3798.048 mg/kg; 上述结果说明产品标识含同一种原料的不同产品中检出的特征性成分数量不一样, 含量差异也较大。

3 结 论

本研究基于 UPLC-Q/Orbitrap HRMS 技术, 利用 19 种主要特征性成分的保留时间, 一级离子及二级离子信息, 构建 19 种主要特征性成分的标准数据库, 实现在无标准品的情况下对功能性保健食品中 19 种主要特征性成分的快速筛查, 并对识别出的特征性成分凭借其一级质谱的高精度质量数进行准确的定量测定。该方法抗干扰能力强, 灵敏度高, 能快速筛查功能性保健食品中的 19 种主要特征性成分, 该方法的样品测定结果与传统三重四极杆质谱法测定结果无显著性差异, 同时根据标签标识判断产品生产中使用原料的真伪性, 为规范保健食品标准体系和监管提供技术参考。

参考文献

- [1] 兰韬, 吴琦, 赵琳, 等. 保健食品特征性成分功能声称及其检测标准现状研究[J]. 食品工业科技, 2021, 42(1): 387-396.
LAN T, WU Q, ZHAO L, *et al.* Study on characteristic ingredients, characteristic claims and detection standards of health food [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(1): 387-396.
- [2] 闫文杰. 保健食品的研发与检测新动态[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 4400-4401.
YAN WJ. New development and testing of health food [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(1): 4400-4401.
- [3] 尹译, 朱炯, 王艳萍, 等. 2016—2017 年全国保健食品质量安全监督抽检结果分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(5): 1406-1413.
YIN Y, ZHU J, WANG YP, *et al.* Analysis of sampling inspection results of national health food supervision in 2016—2017 [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(5): 1406-1413.
- [4] 袁利杰. 河南省 2018 年-2020 年保健食品抽检结果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(23): 2909-2913.
YUAN LJ. Detection results analysis of health food in henan province from 2018 to 2020 [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2021, 31(23): 2909-2913.
- [5] 傅蓉, 张鹏, 刘芳, 等. 全自动固相萃取-紫外可见分光光度法测定保健食品中总皂苷含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 7835-7838.
FU R, ZHANG P, LIU F, *et al.* Determination of total saponins content in health foods by automatic solid phase extraction-ultraviolet-visible spectrophotometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(23): 7835-7838.
- [6] 何伟, 王莉, 黄景凤, 等. 罗布麻茶中总黄酮测定方法[J]. 食品工业, 2021, 42(8): 180-184.
HE W, WANG L, HUANG JF, *et al.* Determination method of total flavonoids in *Apocynum venetum* tea [J]. *Food Ind*, 2021, 42(8): 180-184.
- [7] 梁瑞玲, 杨瑞春, 张耀光, 等. 分光光度法测定保健食品总黄酮净化条件的优化[J]. 河南预防医学杂志, 2022, 33(8): 609-611.
LIANG RL, YANG RC, ZHANG YG, *et al.* Optimization of purification conditions for determination of total flavonoids in health food by spectrophotometry [J]. *Henan J Prev Med*, 2022, 33(8): 609-611.
- [8] 蒋晓彤, 杨济泽. 气相色谱法测定保健食品中植物甾醇的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(17): 5889-5895.
JIANG XT, YANG JZ. Determination of phytosterol in health food by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(17): 5889-5895.
- [9] 翁史昱, 周静, 麦成华, 等. 保健食品中共轭亚油酸的气相色谱法测定[J]. 食品工业, 2021, 42(3): 327-330.
WENG SY, ZHOU J, MAI CH, *et al.* Determination of conjugated linoleic acid in health food by gas chromatography [J]. *Food Ind*, 2021, 42(3): 327-330.
- [10] 刘文博. 气相色谱法测定保健食品中肌醇含量的方法研究[J]. 食品安全导刊, 2022, (6): 65-67.
LIU WB. Determination of inositol in health food by gas chromatography [J]. *China Food Saf Magaz*, 2022, (6): 65-67.
- [11] 鄢雷娜, 吴鑫, 段和祥, 等. 高效液相色谱法同时测定抗疲劳功能食品中 4 种特征性成分的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(1): 170-174.
YAN LN, WU X, DUAN HX, *et al.* Determination of 4 characteristic compositions in anti-fatigue health foods by high performance liquid chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(1): 170-174.
- [12] 陈东洋, 张昊, 冯家力, 等. 高效液相色谱法测定减肥类保健食品中 7 种特征性成分的研究[J]. 实用预防医学, 2020, 27(12): 1457-1459.
CHEN DY, ZHANG H, FENG JL, *et al.* Determination of 7 kinds of characteristic compositions in slimming health food by high performance liquid chromatography [J]. *Pract Prev Med*, 2020, 27(12): 1457-1459.
- [13] 陈东洋, 冯家力, 张昊, 等. 高效液相色谱法测定免疫功能型保健食品中 8 种特征性成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(10): 4118-4123.
CHEN DY, FENG JL, ZHANG H, *et al.* Determination of 8 kinds of characteristic components in immune characteristic health food by high performance liquid chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(10): 4118-4123.
- [14] 方灿, 马莹, 庞秀清, 等. 高效液相色谱法测定通便和减肥类保健食品中橙黄决明素的含量[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(15): 65-66, 113.
FANG C, MA Y, PANG XQ, *et al.* Determination of aurantio-obtusifolin content in health food for catharsis and weight loose by HPLC [J]. *Anhui Agric Sci*, 2016, 44(15): 65-66, 113.

- [15] HUANG H, LIANG M, ZHANG X, *et al.* Simultaneous determination of nine flavonoids and qualitative evaluation of herba epimedii by high performance liquid chromatography with ultraviolet detection [J]. J Separat Sci, 2007, 30(18): 3207–3213.
- [16] BERINGHS AQ, DALMINA M, CRECZYNSKI-PASA TB, *et al.* Response surface methodology iv-optimal design applied to the performance improvement of an RP-HPLC-UV method for the quantification of phenolic acids in *Cecropia glaziovii* products [J]. Rev Brasil Farmacogn, 2015, 25(5): 513–521.
- [17] 杨惠成, 王海鸣, 林绪, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定保健食品中 14 种特征性成分[J]. 现代食品科技, 2018, 34(11): 281–289.
- YANG HC, WANG HM, LIN X, *et al.* Simultaneous determination of 14 characteristic components in health foods by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Mod Food Sci Technol, 2018, 34(11): 281–289.
- [18] 陈树东, 冯锐, 林晓佳, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法检测保健食品中 9 种人参皂苷[J]. 色谱, 2021, 39(5): 526–533.
- CHEN SD, FENG R, LIN XJ, *et al.* Determination of nine ginsenosides in health foods by solid extraction phase-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2021, 39(5): 526–533.
- [19] 赵瑛, 谢海龙, 王冬雪, 等. 西洋参中 8 种人参皂苷类成分的 UPLC-MS/MS 定量分析[J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29: 1529–1534.
- ZHAO Y, XIE HL, WANG DX, *et al.* Quantitative analysis of 8 major ginsenosides in *Panax quinquefolium* by UPLC-MS/MS [J]. Nat Prod Res Dev, 2017, 29: 1529–1534.
- [20] 范小龙, 陈冉, 吴婉琴, 等. 液相色谱串联质谱法测定食品中淫羊藿苷等 20 种功能成分[J]. 食品与机械, 2021, 37(1): 86–98.
- FAN XL, CHEN R, WU WQ, *et al.* Determination of icariin and other 20 characteristic components in food by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Mach, 2021, 37(1): 86–98.
- [21] 纪世彬, 刘万超, 赵万隆, 等. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定不同银杏叶制剂中 13 个黄酮类成分[J]. 现代药物与临床, 2020, 35(11): 2137–2143.
- JI SB, LIU WC, ZHAO WL, *et al.* Determination of thirteen flavonoids in Ginkgo leaves preparations by HPLC-QQQ [J]. Drugs Clin, 2020, 35(11): 2137–2143.
- [22] 蒋娅兰, 毋福海, 黄芳, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定山楂中 6 个黄酮类特征性成分[J]. 药物分析杂志, 2018, 38(7): 1139–1145.
- JIANG YL, WU FH, HUANG F, *et al.* Simultaneous determination of 6 flavonoids in hawthorn by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pharmaceut Anal, 2018, 38(7): 1139–1145.
- [23] 王慧, 尹译, 张庆生, 等. 保健食品特征性/标志性成分分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(8): 3111–3116.
- WANG H, YI Y, ZHANG QS, *et al.* Analysis of functional/characteristic ingredients of health food [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(8): 3111–3116.
- [24] 郭洁, 贾伯阳, 张蓉, 等. 国产保健食品原料与特征性/标志性成分分析[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(24): 218–224.
- GUO J, JIA BY, ZHANG R, *et al.* Analysis of raw materials and functional/characteristic ingredients of domestic health food [J]. Food Res Dev, 2018, 39(24): 218–224.
- [25] 高芳, 吴婉琴, 王彬, 等. 基于高分辨质谱库和特征组分诊断比值法鉴别配制酒和代用茶中非法添加补骨脂[J]. 食品与机械, 2022, 38(1): 61–67.
- GAO F, WU WQ, WANG B, *et al.* Identification of psoraleae fructus illegally added in mixed wine and mixed tea based on high resolution mass spectrometry library and diagnostic ratio of characteristic components [J]. Food Mach, 2022, 38(1): 61–67.
- [26] SUO DC, FAN X, XIAO ZM, *et al.* Simultaneous determination of eight carbapenems in milk by modified QuEChERS and ultra high performance liquid chromatography coupled with high-field quadrupole-orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2022, 1670: 462979.
- [27] XU Y, LI HX, LIANG J, *et al.* High-throughput quantification of eighteen heterocyclic aromatic amines in roasted and pan-fried meat on the basis of high performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Food Chem, 2021, 361: 130147.
- [28] HUANG HT, LI ZB, HE Y, *et al.* Nontarget and high-throughput screening of pesticides and metabolites residues in tea using ultra-high-performance liquid chromatography and quadrupole-orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2021, 1179: 122847.
- [29] ZHAO F, QIAN J, LIU H, *et al.* Quantification, identification and comparison of oligopeptides on five tea categories with different fermentation degree by kjeldahl method and ultra-high performance liquid chromatography coupled with quadrupole-orbitrap ultra-high resolution mass spectrometry [J]. Food Chem, 2022, 378: 132130.
- [30] WU WL, LIU SY, GUO TR, *et al.* Rapid screening of 70 colorants in dyeable foods by using ultra-high-performance liquid chromatography-hybrid quadrupole-orbitrap mass spectrometry with customized accurate-mass database and mass spectral library [J]. Food Chem, 2021, 356: 129643.
- [31] DONG H, XIAN YP, LI HX, *et al.* Analysis of heterocyclic aromatic amine profiles in Chinese traditional bacon and sausage based on ultrahigh-performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap high-resolution mass spectrometry (UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS) [J]. Food Chem, 2020, 310: 125937.

(责任编辑: 韩晓红 郑 丽)

作者简介



袁利杰, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品检验与食品安全。

E-mail: yuanlij@126.com



纵 伟, 博士, 教授, 主要研究方向为食品与生物工程。

E-mail: zongwei1965@126.com