

实验技术与方法

薄层色谱-表面增强拉曼光谱法快速检测改善睡眠类
保健食品的主要成分及其光谱表征

李静辉,刘吉成,马德志,李慧,孔婉莹,张可勇
(齐齐哈尔医学院,黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要:目的 建立薄层色谱(TLC)与表面增强拉曼光谱(SERS)联用技术对改善睡眠类保健食品的主要成分(褪黑素、维生素 B₆)的快速检测新方法。方法 以环己烷-乙酸乙酯-乙醇(5:3.5:2,V/V)为展开剂,利用 TLC 将改善睡眠类保健食品中主要成分与保健食品基质初步分离,在 UV_{254 nm} 下检测定位;以 780 nm 激光为激发波长,水相银胶溶液为表面增强剂,采用 SERS 法对 TLC 上的微量成分进行原位定性检测。通过模拟阳性样品试验,考察保健食品基质对褪黑素、维生素 B₆ 的 TLC-SERS 的影响,并考察褪黑素及维生素 B₆ 的检出限,并随机对市售 4 种改善睡眠类保健食品进行检测。结果 褪黑素、维生素 B₆ 的 TLC-SERS 与相应对照品的拉曼光谱特征峰存在明显相关性;保健食品的基质对褪黑素和维生素 B₆ 的检测不存在干扰;褪黑素和维生素 B₆ 的检出限为 10、5 μg。市售改善睡眠类保健食品主要成分的 TLC-SERS 与褪黑素或维生素 B₆ 基本相同。结论 本法准确、灵敏、快速、简单,为检测混合样品等复杂体系主要成分的定性鉴别检测提供一种有效方法。

关键词:薄层色谱;表面增强拉曼光谱;拉曼光谱;光谱法;褪黑素;维生素 B₆;改善睡眠类保健食品

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2018)04-0376-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2018.04.008

Rapid on-site thin layer chromatography-surface enhanced Raman spectroscopy detection
of main ingredient in health-care food and its spectral characterization

LI Jing-hui, LIU Ji-cheng, MA De-zhi, LI Hui, KONG Wan-ying, ZHANG Ke-yong
(Qiqihar Medical University, Heilongjiang Qiqihar 161006, China)

Abstract: Objective A novel facile method for on-site detection of main ingredient (e.g. melatonin, vitamin B₆) in health-care food for promoting sleep using thin layer chromatography (TLC) combined with surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) was reported. **Methods** Firstly, main components were separated with substrate in health-care food by TLC initially, the mobile phase was cyclohexane-ethyl acetate-ethanol (5:3.5:2, V/V); detected and located by UV under 254 nm. Then trace substances were qualitatively detected by SERS, the excitation wavelength was 780 nm, and the surface enhancer was aqueous phase silver sol. The effect of matrix on the melatonin and vitamin B₆ was investigated by TLC-SERS in the positive experiment, and the detection limits of melatonin and vitamin B₆ were also investigated. In addition, four commercially available health-care food products to improve sleep were tested, randomly. **Results** The characteristic peaks of Raman spectra of melatonin and vitamin B₆ obtained by TLC-SERS method were nearly consistent with the reference substance. The matrix of health-care food to add ingredients was no interference on the target substance. The limit of mole tection (LOD) of melatonin and vitamin B₆ were 10 and 5 μg. The TLC-SERS of main components was the same with melatonin or vitamin B₆ substantially. **Conclusion** This method was accurate, sensitive, fast, and simple. It provides an effective method for the qualitative identification and detection of complex components such as mixed samples.

Key words: Thin layer chromatography; surface enhanced Raman spectroscopy; Raman spectroscopy; spectroscopy; melatonin; vitamin B₆; improve sleep hygiene foods

收稿日期:2018-04-28

基金项目:国家自然科学基金项目(81573660);黑龙江省齐齐哈尔市科学技术计划项目(SFGG-201541);齐齐哈尔医学院院内基金项目(QY2016GJ-02)

作者简介:李静辉 男 助理实验师 研究方向为药物拉曼光谱
E-mail:lijinghui_yy@sina.com

通信作者:张可勇 男 助理研究员 研究方向为中药分子生物学
E-mail:kyczky@163.com

目前市售改善睡眠作用的保健食品中,大部分以褪黑素及维生素 B₆ 为原料,还有一部分产品的原料是具有镇静安神作用的中药材。国内外已有较多单独测定褪黑素和维生素 B₆ 的报道,但同时检测两者的研究较少,检测方法主要包括荧光分光光度法^[1]、放射免疫法^[2]、酶联免疫吸附法、薄层色谱(TLC)法^[3]、毛细管电泳(CE)法^[4]和高效液相色谱(HPLC)法^[5],这些方法准确、灵敏,但也存在着对

样品前处理技术及试验条件要求较高、检测周期长等不足;TLC法作为经典的分离手段,具有简便、快速、成本低、需样量少等优点^[6],但特异性较低,对于通常含有几十种物质的保健食品等复杂体系很难准确鉴别其目标成分;因此,建立特异性强、灵敏度高、快速准确,并能同时检测保健食品中多种化学添加成分的分析方法势在必行。近年来研究较多的表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)法能提供分子振动能级的指纹图谱,可使拉曼信号增加 $10^4 \sim 10^5$ 倍,在微量成分鉴别上具有很大优势,特别是TLC与SERS联用技术集准确、灵敏、简单、快速于一体,已被逐渐应用于样品快速检测^[7-9],例如尿液中生物标志物检测^[10]、水质污染监测^[11]、结构类似物鉴别^[12]、人体血液中吗啡监测^[13]等。

本课题组致力于TLC与SERS联用技术的研究,利用TLC实现复杂体系的初步分离,再利用SERS进行组分鉴别。本试验收集了改善睡眠类保健食品的主要成分,并建立了同时快速检测这些成分的TLC-SERS方法,该法准确、灵敏、简单、快速,为这种复杂体系的混合样品中主要成分监测提供了新的参考依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

DXRxi显微拉曼成像光谱仪(美国Thermo Fisher Scientific)、XS105 DualRange分析天平(精密度:0.01 mg)、SLR温控型红外快速加热板、Nano-ZS90纳米粒度仪(英国Malvern Instruments Ltd)、KQ-250B型超声波清洗器、WFH-203B型三用紫外分析仪、硅胶GF₂₅₄铝合金薄层板(德国Merk)。

褪黑素(133745)、维生素B₆(170851)标准品均购自中国食品药品检定研究院。美通宁片(160401)、恬静胶囊(20160603)、睡好片(15110010)、纽斯葆牌褪黑素片(6A175)均为市售改善睡眠类保健食品。硝酸银、柠檬酸钠、乙酸乙酯、无水乙醇、环己烷等均为分析纯。试验用水为纯化水。

1.2 方法

1.2.1 溶液的制备

银胶溶液:称取硝酸银90 mg,溶于500 ml水中加热至沸腾,加入1%柠檬酸钠溶液10 ml,保持沸腾1 h,冷却,得银胶溶液^[14-15]。取银胶溶液4 ml,3 500 r/min离心1~2 min后,移去2 ml上清液,得到2倍浓缩的银胶溶液,4℃保存备用。

阳性对照品溶液:精密称取褪黑素、维生素B₆标准品各适量,分别加甲醇制成1.0 mg/ml的溶液,

4℃保存备用。

阴性样品溶液:取经检测不存在褪黑素、维生素B₆的某品牌保健食品样品适量,研细,精密称取褪黑素、维生素B₆标准品适量加入样品中,加入2 ml甲醇溶解,超声15 min,3 500 r/min离心1~2 min后取上清液,浓缩至1 ml,4℃保存备用。

模拟阳性样品溶液:取某保健食品样品(经齐齐哈尔市食品药品检验检测中心检测不存在褪黑素、维生素B₆,可作为阴性样品)适量,研细,精密称取褪黑素、维生素B₆标准品适量加入样品中,加入2 ml甲醇溶解,超声15 min,3 500 r/min离心1~2 min后取上清液,浓缩至1 ml,使两种成分与相应的标准品一致,4℃保存备用。

待测市售样品溶液:取一次口服剂量的市售改善睡眠类保健食品样品,研细,加入2 ml甲醇溶解,超声15 min,3 500 r/min离心1~2 min后取上清液,浓缩至1 ml,4℃保存备用。

1.2.2 TLC-SERS检测

分别吸取阳性对照品溶液、阴性样品溶液及模拟阳性样品溶液各10 μl,点于同一GF₂₅₄硅胶板上,以环己烷-乙酸乙酯-乙醇(5:3:5:2,V/V)为展开剂,室温条件下,展开,取出晾干,在UV_{254 nm}紫外灯下检视定位,分别将阳性对照品溶液与其比移值(retention factor value, Rf)相同处的斑点滴加2 μl银胶溶液,采用显微拉曼成像光谱仪对斑点进行原位检测,观察其SERS信号。

1.2.3 仪器条件

拉曼光谱仪:激发光波长:780 nm激光;放大倍数:×10;扫描范围:3 300~50 cm⁻¹;图像像素大小100.0 μm;光阑:50 μm共聚焦针孔;扫描方式:区域面扫;激光功率:24.0 mW;曝光时间:0.2 s;曝光次数:20;平滑点数为5;采用Savitzky-Golay平滑,Origin Pro 8.0制图。

1.3 统计学分析

采用OMNIC-xi软件进行数据处理, $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 薄层色谱条件的优化

参照国家药品标准和相关文献^[15-16]方法,对TLC展开条件进行比较及优化,试验中分别考察了3个展开系统对褪黑素、维生素B₆的展开情况:(a)正庚烷-氯仿-无水乙醇-乙酸乙酯(5:2:2:1.5,V/V);(b)氯仿-苯-丙酮-甲醇(5:5:3:1,V/V);(c)环己烷-乙酸乙酯-甲醇(5:3.5:2,V/V)。根据两种成分的分离效果与展开剂的毒性大小,最终选择

(c)作为本试验的 TLC 展开剂。

2.2 银胶溶液稳定性考察

2.2.1 银胶溶液粒径及电势变化

从银胶溶液制备之日起,每隔 7 d 采用纳米粒度仪分别测定所制备的银胶溶液粒径(size)、电势

(zeta),见图 1。银胶溶液在放置 0~21 d 时间内,7、14、21 d 银胶溶液的粒径与电势分别与 0 d 比较无明显变化($P>0.05$),其中粒径约为 16 nm,电势约为 -35 mV,说明所制备的银胶溶液纳米颗粒分布较为均匀,具有良好的稳定性。

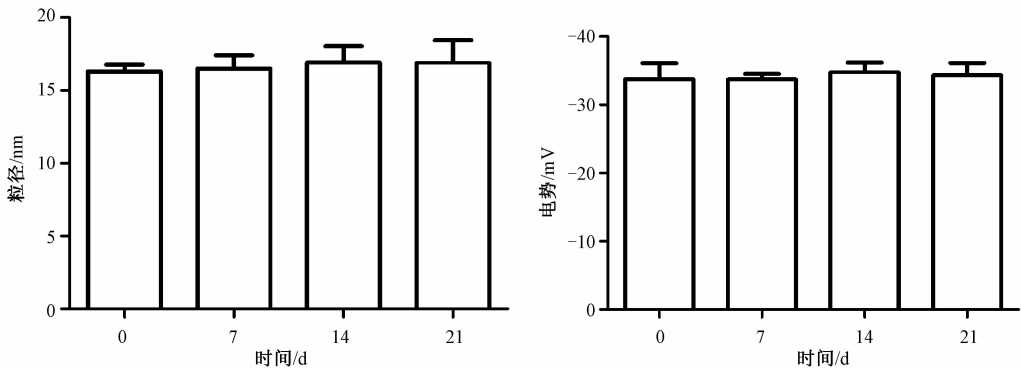


图 1 银胶溶液粒径和电势变化

Figure 1 Particle size and potential change of silver colloid solution

2.2.2 银胶溶液放置时间对 TLC-SERS 的影响

按照 1.2.2 进行试验,从银胶溶液制备之日起,每隔 2 d 分别对褪黑素、维生素 B₆ 的 TLC-SERS 进行检测,比较分析不同放置时间的银胶溶液对谱图

的影响。如图 2 所示,银胶溶液放置 0~8 d 内,各时间段褪黑素、维生素 B₆ 的 TLC-SERS 均无明显变化,说明所制备的银胶溶液在短期内可以重复使用,具有良好的稳定性。

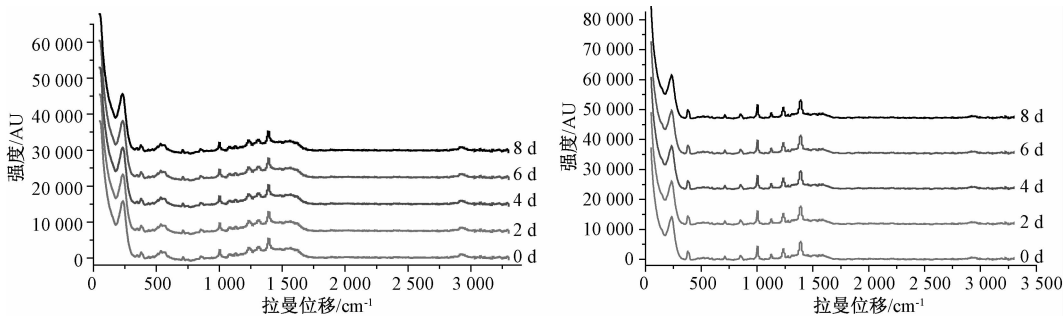


图 2 银胶溶液放置时间对褪黑素(左)和维生素 B₆(右)TLC-SERS 的影响

Figure 2 Effect of storage time of silver sol on melatonin's (left) and vitamin B₆'s (right) TLC-SERS

2.2.3 检测时间对 TLC-SERS 的影响

按照 1.2.2 进行试验,以维生素 B₆ 为例,在 TLC 斑点位置滴加 2 μl 银胶溶液,待银胶溶液干燥

后,分别在 0~1 h 内每隔 15 min 检测一次,观察谱图变化。由图 3 可见,SERS 信号基本无明显变化,说明检测斑点在经 TLC 分离、UV_{254 nm} 定位后,1 h 内

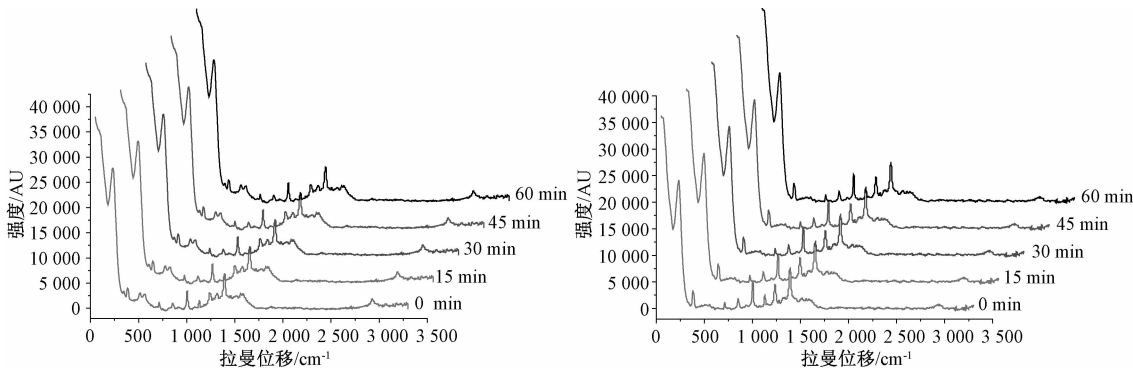


图 3 检测时间对褪黑素(左)和维生素 B₆(右)TLC-SERS 的影响

Figure 3 Effect of detection time to melatonin's (left) and vitamin B₆'s (right) TLC-SERS

检测稳定性良好。

2.3 激发光波长对银胶溶液 TLC-SERS 的影响

以 532 nm 激光为激发光源,空白银胶溶液在 1 800 ~ 1 200 cm^{-1} 处有较强的信号;以 780 nm 激光为激发光源,空白银胶溶液几乎没有信号。为了防止银胶溶液信号对目标物检测信号的干扰,本试验选用 780 nm 激光作为激发光波长,见图 4。

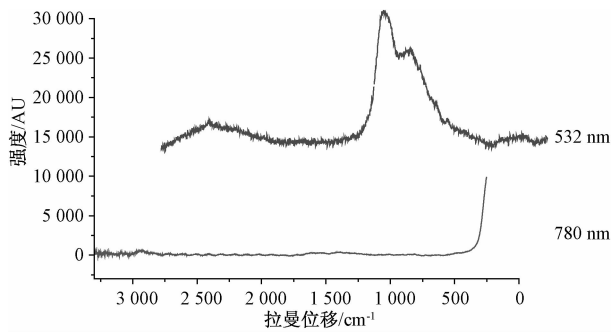
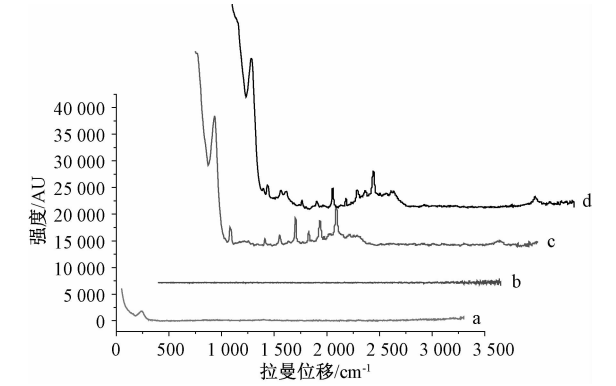


图 4 不同激发波长条件下空白银胶溶液拉曼色谱图
Figure 4 Raman spectra of blank silver colloids under 780 and 532 nm

2.4 特异性考察

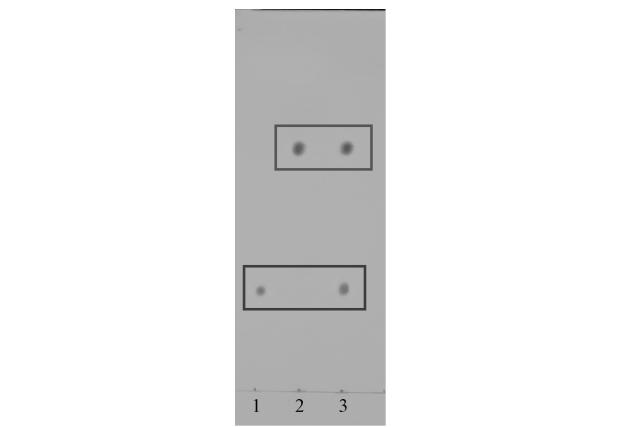
将褪黑素标准品溶液、维生素 B₆ 标准品溶液、样品溶剂(甲醇)、空白银胶溶液分别点于同一硅胶 GF₂₅₄ 薄层板上,按照 1.2.1 中模拟阳性样品溶液进行试验,进行 TLC 原位检测并观察 SERS 信号。由图 5 可见,空白银胶溶液及样品溶剂均无明显的 SERS 信号,而标准品溶液具有明显的拉曼特征峰信号,说明甲醇溶剂与银胶溶液对目标成分 SERS 几乎无干扰。



注:a:空白银胶溶液;b:甲醇;c:维生素 B₆ 标准品溶液;d:褪黑素标准品溶液
图 5 褪黑素、维生素 B₆、甲醇及空白银胶溶液的 TLC-SERS
Figure 5 TLC-SERS of melatonin, methanol, vitamin B₆ and blank silver gum solution

对褪黑素、维生素 B₆ 对照品溶液用 TLC-SERS 法检测,褪黑素与维生素 B₆ 的 R_f 值分别为 0.71 和 0.37,且二者均无严重拖尾现象,分离效果较佳,见

图 6。如图 7 所示,经 TLC 分离的模拟阳性样品溶液中褪黑素与维生素 B₆ 的 SERS 图谱与相应对照品(见图 5)一致,且二者的 SERS 图谱有明显区别(见表 1),说明本法特异性较强,可以用于药物成分的定性鉴别。



注:1:维生素 B₆;2:褪黑素;3:模拟阳性样品
图 6 褪黑素、维生素 B₆ 及模拟阳性样品的 TLC
Figure 6 TLC of melatonin, vitamin B₆ and simulative positive sample

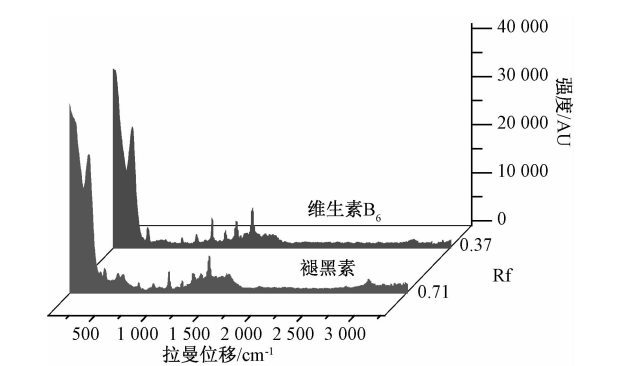


图 7 模拟阳性样品 TLC-SERS 图
Figure 7 TLC-SERS spectra of simulated positive samples

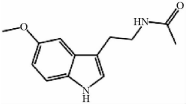
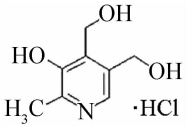
2.5 检出限考察

分别取不同体积的褪黑素、维生素 B₆ 标准品溶液(2、5、10、15、200 μl)点于同一硅胶 GF₂₅₄ 薄层板上,相应的沉积量分别为 2、5、10、15、20 μg ,按照 1.2.1 中模拟阳性样品溶液进行试验,在与最高浓度层析斑点 R_f 值一致的位置分别做上标记后进行原位检测并观察 SERS 信号。根据信噪比($S/N = 3$)判断检出限(LOD),褪黑素与维生素 B₆ 的 LOD 分别为 10 和 5 μg ,见图 8 ~ 9。

2.6 褪黑素、维生素 B₆ 的拉曼光谱与 TLC-SERS 及其光谱表征

将褪黑素与维生素 B₆ 的拉曼光谱(图 10-A)与相应 TLC-SERS(图 10-B)比较并解析^[17],每种对照品选择 5 处以上相对峰强较高的特征峰,并对其进行特征峰归属,见表 1。褪黑素与维生素 B₆ 均属

表 1 褪黑素、维生素 B₆ 拉曼光谱与 TLC-SERS 特征峰及归属

对照品	化学结构	拉曼位移/cm ⁻¹	SERS 位移/cm ⁻¹	归属
褪黑素		2 881.49	2 881.15	$\nu(\text{C-H})$
		1 615.40	1 614.74	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{C})\text{ph}$
		1 441.17	1 440.17	$\sigma(\text{C-H})$
		1 370.81	1 370.13	$\nu(\text{N-C}) + \delta\text{ph}$
		1 295.98	1 295.23	$\nu(\text{O-C}) + \nu(\text{N-C}) + \delta(\text{C-H})\text{ph}$
		1 180.86	1 180.55	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{C-H})\text{ph}$
		1 113.56	1 113.27	$\nu(\text{C-O}) + \delta(\text{C}=\text{C})\text{ph}$
		1 061.42	1 061.45	$\nu(\text{C-O}) + \delta(\text{C}=\text{C})\text{ph}$
		833.63	835.11	$\delta(\text{C-H})\text{ph}$
		642.60	642.38	$\gamma\text{ph} + \omega(\text{C-H})\text{ph}$
		493.46	489.23	$\rho(\text{C-H}) + \delta\text{ph}$
		389.86	387.71	$\gamma(\text{O-ph}) + \delta\text{ph}$
		1 642.65	1 638.04	$\nu(\text{C}=\text{C})$
		1 626.54	1 617.02	$\nu(\text{环振动})$
维生素 B ₆		1 446.92	1 453.40	$\delta(\text{C-H}) + \tau(\text{CH}_2)$
		1 381.80	1 387.56	$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{C-O-H})$
		1 357.15	1 347.96	$\delta(\text{C-H}) + \omega(\text{C-H}) + \nu(\text{C}=\text{C})$
		1 322.68	1 317.25	$\delta(\text{C-H})$
		1 231.06	1 234.03	$\delta(\text{C-O-H})$
		998.72	1 002.53	$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{O-H})$
		926.06	940.44	$\omega(\text{C-H})$
		688.91	700.75	$\rho(\text{C-H})$
		399.44	389.63	$\gamma(\text{O-C})$

注： ν ：伸缩振动； γ ：面外变形振动； σ ：剪式； ρ ：面内摇摆； δ ：面内变形振动； ω ：面外摇摆； τ ：扭曲振动；ph：苯环

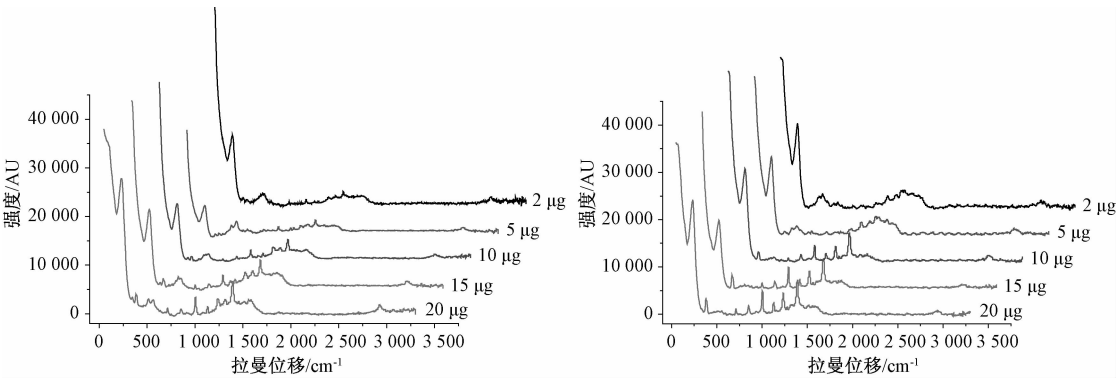


图 8 褪黑素(左)和维生素 B₆(右)TLC-SERS 检出限考察
Figure 8 LOD of melatonin (left) and vitamin B₆ (right) of TLC-SERS

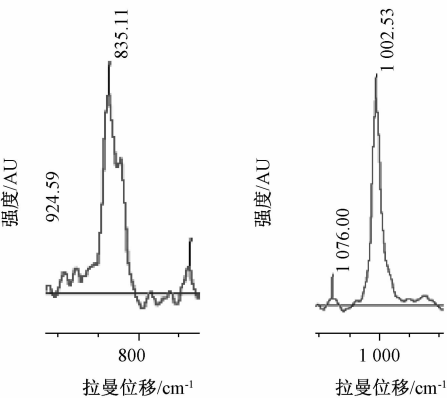


图 9 褪黑素(左)和维生素 B₆(右)TLC-SERS 特征峰信噪比局部放大图($S/N=3$)
Figure 9 Signal to noise ratio of melatonin (left) and vitamin B₆ (right) TLC-SERS characteristic peak ($S/N=3$)

目前改善睡眠类保健食品中的主要有效成分,彼此的拉曼光谱存在明显差异,但同一成分的拉曼光谱与其 TLC-SERS 存在明显相关性。

TLC 反映的是目标成分极性或某个官能团的特性,而上述试验表明拉曼光谱与 SERS 反映的是目标成分的指纹结构信息,因此,TLC-SERS 联用方法具有较高的特异性,在药物成分的定性鉴别上具有较高优势。

2.7 实际样品检测

采用 TLC-SERS 法随机对市售不同改善睡眠类保健食品进行检测,得到 TLC (见图 11)。样品色谱带中均出现与褪黑素、维生素 B₆ 对照品 R_f 相近斑点,且分离效果较佳。由于保健食品体系的复杂

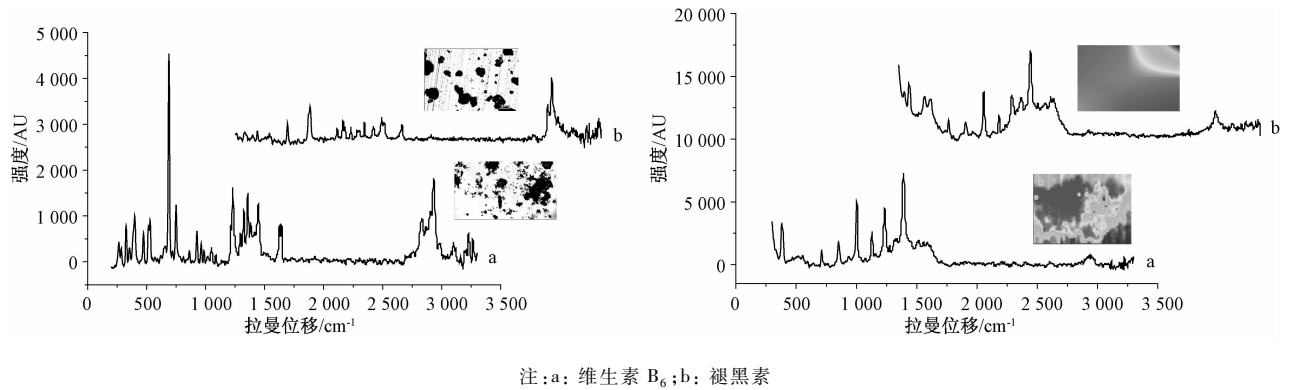


图 10 褪黑素、维生素 B₆ 拉曼光谱(A)与 TLC-SERS(B)

Figure 10 Melatonin, vitamin B₆ Raman spectrum (A) and TLC-SERS (B)

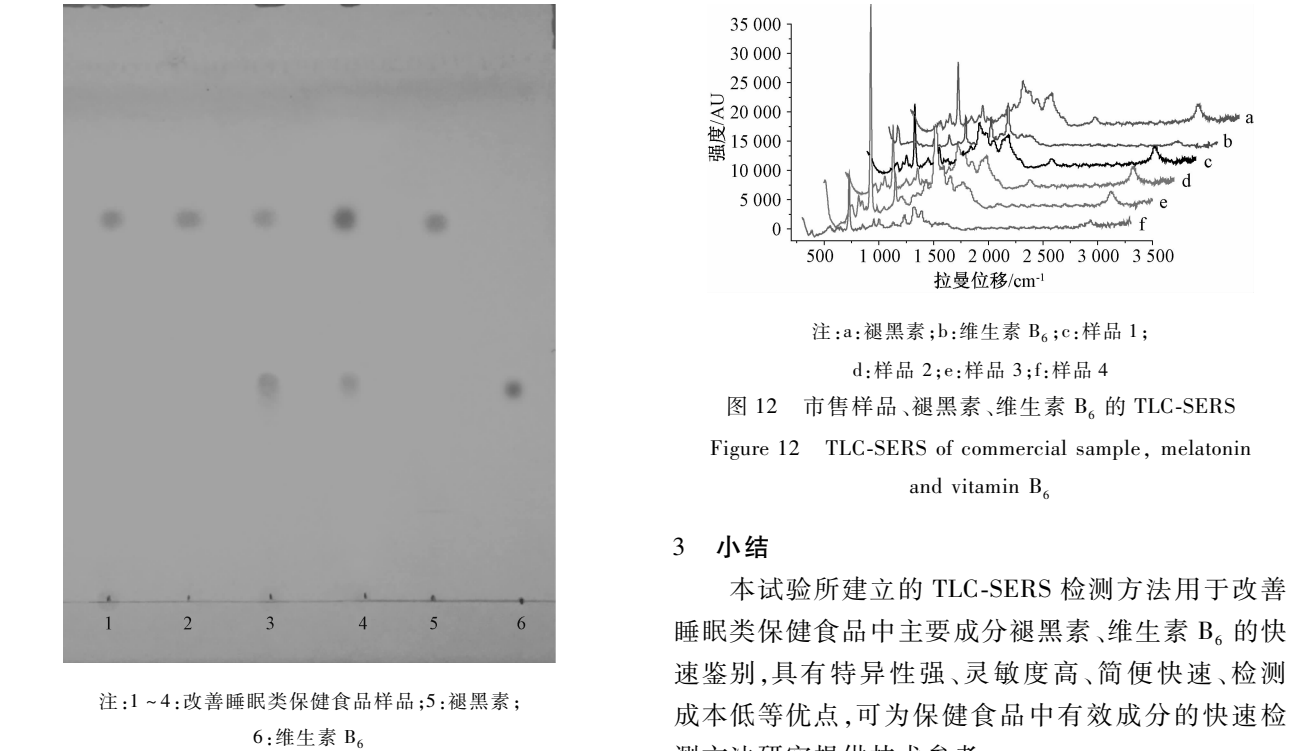


图 11 样品和对照品的 TLC 图

Figure 11 TLC of samples and reference substances

性,仅凭色谱 Rf 相近尚不能准确判定该斑点成分为相应的对照品,需要做进一步定性鉴别。

为了进一步验证该试验的可靠性,分别对市售样品与对照品斑点进行 SERS 检测。结果显示,样品彼此之间 SERS 存在明显差异,但与对照品褪黑素(2 881.15、1 614.74、1 440.17、1 370.13、1 295.23、1 180.55、1 113.27、1 061.45、835.11、642.38、489.23、387.71 cm⁻¹)、维生素 B₆(1 638.04、1 617.02、1 453.40、1 387.56、1 347.96、1 317.25、1 234.03、1 002.53、940.44、700.75、389.63 cm⁻¹)存在相似特征峰(见图 12)。后经气相色谱-质谱法验证,所选市售样品均存在不同含量的褪黑素或褪黑素及维生素 B₆。

3 小结

本试验所建立的 TLC-SERS 检测方法用于改善睡眠类保健食品中主要成分褪黑素、维生素 B₆ 的快速鉴别,具有特异性强、灵敏度高、简便快速、检测成本低等优点,可为保健食品中有效成分的快速检测方法研究提供技术参考。

参考文献

[1] 崔小兵,茅力.褪黑素胶囊紫外分光光度法测定[J].南京中医药大学学报,1999,15(3):175.

[2] WELP A, MANZ B, PESCHKE E. Development and validation of a high throughput direct radioimmunoassay for the quantitative determination of serum and plasma melatonin (N-acetyl-5-methoxytryptamine) in mice [J]. Journal of Immunological Methods, 2010, 358(1): 1-8.

[3] 邵迎晨,李智涛,曹恒杰,等.美通宁片中褪黑素的含量测定[J].中国现代应用药学,2001,18(6):468-469.

[4] KIM Y O, CHUNG H J, CHUNG S T, et al. Determination of melatonin in biological samples by capillary electrophoresis[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 850(1): 369-374.

[5] 王旭,任琳,邹晓莉,等.同时测定保健食品中褪黑素和维生素 B₆ 的高效液相色谱方法研究[J].现代预防医学,2012,39(23):6245-6250.

[6] 余立,王俊秋,王国兰,等.薄层色谱法检测阿奇霉素及其有

- 关物质[J]. 中国抗生素杂志,2001,26(3):227-229.
- [7] 刘春宇,王绍岩,徐抒平,等. 食品中苏丹红 I 和辣椒红的表面增强拉曼散射(SERS)光谱与激发-发射矩阵荧光光谱鉴别[J]. 高等学校化学学报,2013,34(11):2505-2510.
- [8] 郝勇,陈斌. 亚胺硫磷表面增强拉曼光谱定量解析模型研究[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(9):2563-2566.
- [9] 孙旭东,董小玲. 蜂蜜中乐果农药残留的表面增强拉曼光谱定量分析[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(6):1572-1576.
- [10] HUANG R, HAN S, LI X S. Detection of tobacco-related biomarkers in urine samples by surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with thin-layer chromatography [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 405 (21): 6815-6822.
- [11] LI D W, QU L L, ZHAI W L, et al. Facile on-site detection of substituted aromatic pollutants in water using thin layer chromatography combined with surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(9):4046-4052.
- [12] POZZI F, SHIBAYAMA N, LEONA M, et al. TLC-SERS study of Syrian rue (*Peganum harmala*) and its main alkaloid constituents[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2013, 44(1):102-107.
- [13] LUCOTTI A, TOMMASINI M, CASELLA M, et al. TLC-surface enhanced Raman scattering of apomorphine in human plasma [J]. Vibrational Spectroscopy, 2012, 62(7):286-291.
- [14] LEE P C, MEISEL D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1982, 86(17):3391-3395.
- [15] 张扬,刘玉静. TLC 同时测定 10 种精神安定药物的血药浓度[J]. 中国药理学杂志,1998,33(3):165-167.
- [16] 李太平,孙永振. 薄层扫描法同时测定尿中几种安定类药物[J]. 中国医院药学杂志,1996,16(9):418-419.
- [17] DOLLISH F R, FATELEY W G, BENTLEY F F. Characteristic Raman frequencies of organic compounds[M]. Wiley, 1974.

实验技术与方法

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中乙撑硫脲残留

叶倩,黄聪灵,高毓文,冯若玮,朱富伟,万凯
(广东省农业科学院农产品公共监测中心 农业部农产品质量安全检测与评价重点实验室
农业部农产品质量安全风险评估实验室(广州),广东 广州 510640)

摘 要:目的 建立蔬菜中乙撑硫脲(ethylenethiourea, ETU)的 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱(QuEChERS-UPLC-MS/MS)检测方法。方法 样品经氨水乙腈提取,石墨化碳黑净化,以 Shim-pack XR-ODSIII C₁₈ 色谱柱(2.0 mm×150 mm, 1.6 μm)分离待测物,采用电喷雾离子化,正离子扫描和多反应监测模式(MRM)检测,基质匹配标准溶液外标法定量。结果 乙撑硫脲在 0.005~1.0 mg/L 质量浓度范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.999 1;在 0.010、0.10、0.50 mg/kg 3 个浓度下,菜心、芹菜和叶用莴苣 3 种基质中乙撑硫脲的回收率为 73.7%~93.3%,相对标准偏差(RSD)为 0.8%~6.6%,检出限(LOD)为 0.002~0.005 mg/kg,方法定量限(LOQ)为添加的最低浓度 0.010 mg/kg。结论 该方法简便、准确、经济、环保,能够满足蔬菜中的快速检测要求。
关键词:蔬菜;乙撑硫脲;农药残留;QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱;代森锌;代谢物;食品安全;检测
中图分类号:R155 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8456(2018)04-0382-05
DOI:10.13590/j.cjfh.2018.04.009

Determination of ethylenethiourea residues in vegetables using QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry
YE Qian, HUANG Cong-ling, GAO Yu-wen, FENG Ruo-wei, ZHU Fu-wei, WAN Kai
(Key Laboratory of Testing and Evaluation for Agro-Product Safety and Quality, Ministry of Agriculture, Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-Products (Guangzhou), Ministry of Agriculture, Public Monitoring Center for Agro-Product, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangdong Guangzhou 510640, China)

收稿日期:2018-04-03
基金项目:广东省农业科学院院长基金项目(201804);广东省农业厅特色蔬菜创新团队-质量安全控制岗位专家项目(2017LM1097)
作者简介:叶倩 女 助理研究员 研究方向为农产品质量安全 E-mail: yeqian.liao@foxmail.com
通信作者:万凯 男 副研究员 研究方向为农产品质量安全 E-mail: 149431103@qq.com