

婴幼儿配方乳粉和其他食品中低聚半乳糖的测定

Determination of Galacto-oligosaccharides in Infant Formula and Other Foods

孙雯雯, 刘冰洁, 郭立海

Sun Wenwen, Liu Bingjie, Guo Lihai,

SCIEX中国应用支持中心

SCIEX China

Keywords: Galacto-oligosaccharides, GOS

引言

低聚半乳糖 (Galacto-oligosaccharides, GOS) 是一种可以改善人体肠道的消化吸收功能的低聚糖。在自然界中, 动物的乳汁中存在微量的GOS, 而人母乳中含量较多。其分子结构一般是在半乳糖或葡萄糖分子上连接1~7个半乳糖基, 即Gal-(Gal)_n-Glc/Gal(_n为0-6); 糖单元之间为 β -(1,4)、 β -(1,6)、 β -(1,3)等 β -糖苷键相连接, 因此不同聚合度的低聚半乳糖存在比较多同分异构体。

在食品加工业中, 低聚半乳糖作为一种新型功能食品添加剂应用非常广泛, 可应用于婴幼儿食品、乳制品、饮料、焙烤食品、糖果等产品中, 尤其在婴幼儿配方奶粉中的应用较多^[1]。GB 5009.289-2003《食品安全国家标准 食品中低聚半乳糖的测定》于2023年9月发布, 2024年3月6号实施。标准方法的原理是将不同聚合度的麦芽糖标准品和样品衍生后用高效液相色谱-荧光检测器检测定量, 因为样品中不同聚合度低聚半乳糖存在比较多同分异构体, 所以需要液相色谱-质谱法确定其保留时间段。标准推荐使用高分辨质谱仪进行检测, 由于高分辨质谱仪使用不是很广泛, SCIEX同时推出了低聚半乳糖高分辨质谱测定方法和低分辨质谱测定方法, 方便用户根据具体情况进行方法选择。

该方法优势:

- 1 X500R QTOF系统的高分辨率, 高灵敏度以及抗污染能力使仪器能够应对奶粉等复杂基质的测定, 并有良好的效果。
- 2 SCIEX Triple Quad系统的抗污染能力结合高灵敏度的MIM采集模式, 同样能够实现奶粉等复杂基质的测定。

实验方法

方法1: 高分辨质谱法

液相条件:

色谱柱: 氨基柱, 1.7 μ m, 2.1 \times 100 mm

流动相A: 水(含有50mM甲酸铵, 并用甲酸pH调到4.4)

流动相B: 乙腈

流速: 0.3 mL/min; 柱温: 40;

洗脱程序: 见表1

表1. 液相梯度

时间 (min)	A%	B%
0	2	98
7.5	2	98
8.0	16	84
16.0	16	84
50.0	39	61
51.0	80	20
54.0	80	20
55.0	2	98
60.0	2	98

质谱条件:

离子源: ESI ; 气帘气CUR: 30 psi;

离子化电压IS: -4500 V; 源温度TEM: 550;

雾化气GAS 1: 55 psi; 辅助气GAS 2: 55 psi

碰撞气: Medium

采集方式: TOF MS 100-1500 Da

样品处理:

同国标GB 5009.289-2003^[2]。

定性测定:

高分辨质谱法采用四极杆串联飞行时间质谱的TOF MS采集模式, 通过提取不同聚合度衍生物的[M-H]-峰(见表2), 确定不同聚合度的起止时间段, 如图1和图2。

表2. 不同聚合度糖衍生物的精确质量数

Index	Sample Name	Sample T...	Component Name	Formula	Adduct / Charge	Precursor ...	Found At...	Mass Error (ppm)
1	样品	Unknown	二糖	C19H30O11N2	[M-H]-	461.1777	461.1772	-1.0
2	样品	Unknown	三糖	C25H40O16N2	[M-H]-	623.2305	623.2301	-0.6
3	样品	Unknown	四糖	C31H50O21N2	[M-H]-	785.2833	785.2832	-0.2
4	样品	Unknown	五糖	C37H60O26N2	[M-H]-	947.3362	947.3363	0.1
5	样品	Unknown	六糖	C43H70O31N2	[M-H]-	1109.3890	1109.3895	0.5
6	样品	Unknown	七糖	C49H80O36N2	[M-H]-	1271.4418	1271.4419	0.0
25	标准品	Standard	二糖	C19H30O11N2	[M-H]-	461.1777	461.1772	-1.1
26	标准品	Standard	三糖	C25H40O16N2	[M-H]-	623.2305	623.2301	-0.7
27	标准品	Standard	四糖	C31H50O21N2	[M-H]-	785.2833	785.2826	-1.0
28	标准品	Standard	五糖	C37H60O26N2	[M-H]-	947.3362	947.3356	-0.6
29	标准品	Standard	六糖	C43H70O31N2	[M-H]-	1109.3890	1109.3883	-0.6
30	标准品	Standard	七糖	C49H80O36N2	[M-H]-	1271.4418	1271.4412	-0.4

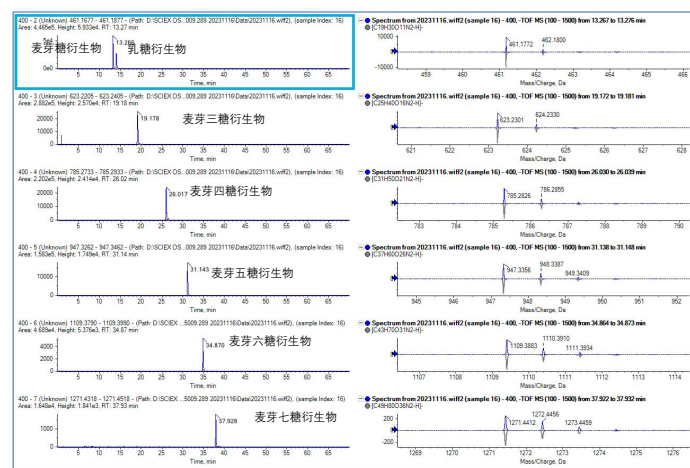


图1. 麦芽糖标准溶液衍生后衍生物的[M-H]-峰提取离子流色谱图和一级质谱图

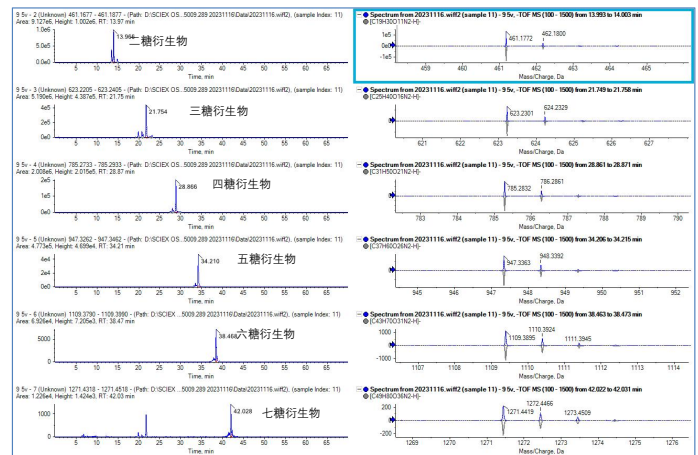


图2. 样品溶液衍生后不同聚合度衍生物的[M-H]-峰提取离子流色谱图和一级质谱图

方法2: 低分辨质谱法

液相条件:

同高分辨质谱法

质谱条件:

离子源: ESI; 离子化电压IS: -4500 V; 雾化气GAS 1: 55 psi; 碰撞气: Medium; 气帘气CUR: 25 psi; 源温度TEM: 650 °C; 辅助气GAS 2: 55 psi

表3. 不同聚合度糖衍生物的MIM参数

Q1	Q3	Dwell time	ID	DP	CE
461.2	461.2	100	二糖	-100	-10
623.2	623.2	100	三糖	-150	-10
785.3	785.3	100	四糖	-150	-10
947.3	947.3	100	五糖	-150	-10
1109.4	1109.4	100	六糖	-150	-10
1271.4	1271.4	100	七糖	-150	-10

样品处理:

同国标GB 5009.289-2003^[2]。

定性测定:

低分辨质谱法使用三重四极杆质谱的MIM的采集模式，Q1和Q3均选择母离子通过，可以直接获得不同聚合度衍生物[M-H]⁻的提取离子流色谱图，确定不同聚合度的起止时间段，如图3和图4。

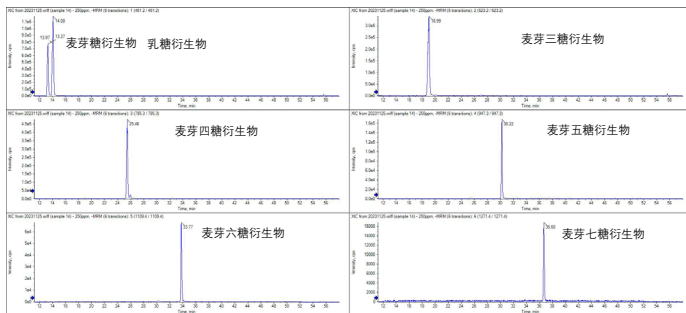


图3. 麦芽糖标准溶液衍生后衍生物的MIM提取离子流色谱图

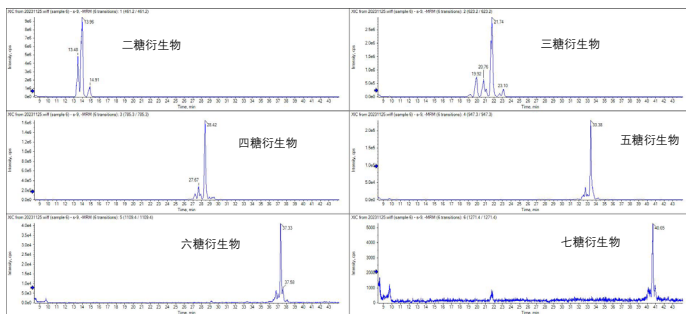


图4. 样品溶液衍生后不同聚合度衍生物的MIM提取离子流色谱图

小结:

本实验参考GB 5009.289-2003《食品安全国家标准 食品中低聚半乳糖的测定》使用X500R QTOF系统建立了低聚半乳糖的液相色谱-高分辨质谱的测定方法。同时采用SCIEX Triple Quad系统建立了低聚半乳糖的液相色谱-三重四极杆质谱的测定方法。仪器的高灵敏度和较强的抗污染能力，能够耐受复杂的样本基质，为其中不同聚合物的低聚半乳糖衍生物的保留时间段确定提供参考。

参考文献:

- [1] 方芳,梅端果,蒲小春.离子色谱法检测婴幼儿配方奶粉中低聚半乳糖的方法研究[J].中国食品, 2023(4):139-141.
- [2] GB 5009.289-2003《食品安全国家标准 食品中低聚半乳糖的测定》

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。

© 2024 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15912-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5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](https://www.sciex.com.cn)