

SCIEX QTRAP®液质联用系统对杜鹃花中6种毒素的测定

Determination of six toxins in Rhododendrons by SCIEX QTRAP® LC-MS/MS System

林洁¹, 张永泓¹, 程龙², 杨总², 刘冰洁²

Lin Ji¹, Zhang Yonghong¹, Cheng long², Yang zong², Liu bingjie²

¹ 云南省疾病预防控制中心; ² SCIEX应用支持中心;

¹ Yunnan Provincial Center for Disease Control and Prevention; ² SCIEX China;

关键词: QTRAP®; LC-MS/MS; 杜鹃花毒素

Key words: QTRAP®; LC-MS/MS; Rhododendron toxins;

引言

杜鹃花属植物是世界著名的观赏植物, 拥有众多园艺品种。然而, 尽管杜鹃花观赏性强, 绝大多数种类却具有毒性。例如黄杜鹃 (Rhododendron luteum) 等部分物种, 其花朵中含有名为木藜芦素 (Grayanotoxin) 的毒素, 甚至所产蜂蜜也带毒, 已有多起因过量食用此类蜂蜜导致中毒的报道。杜鹃花属植物所含的木藜芦毒素是一类强效神经毒素, 人体误服过量可引起呕吐、腹泻、腹痛、痉挛、心跳减慢、血压下降及呼吸困难等症状, 严重时可能导致呼吸停止而死亡。

近年来, 蜂蜜污染事件频发, 典型如土耳其出现的“疯虫病”, 即因蜜蜂采集有毒杜鹃花蜜而导致消费者中毒。与此同时, 中药材安全风险亦较为突出, 含杜鹃花成分的制剂 (如风湿膏药) 可能存在毒素残留隐患。而现有国家标准尚未全面覆盖全部6种关键毒素 (木藜芦毒素I、闹羊花毒素II、闹羊花毒素III、闹羊花毒素V、闹羊花毒素VI、羊躑躅素XIX), 因此亟需建立高特异性检测方法, 以保障食品与药品安全。

本项目基于SCIEX QTRAP®液质联用系统进行开发, 结合三重四极杆质谱技术与线性加速离子阱技术, 利用QTRAP®系统的MRM-IDA-EPI扫描模式, 实现一针进样同时完成定性分析与定量分析。本方案具有以下优势:

1、检测快速高效, 省时省力。所建立的LC-MS/MS方法可在10分钟内完成检测, 实现对杜鹃花中6种关键毒素 (木藜芦毒素

I、闹羊花毒素II、闹羊花毒素III、闹羊花毒素V、闹羊花毒素VI、羊躑躅素XIX) 的快速筛查与准确定量, 覆盖常见毒素种类全面。

2、方法操作简便、效能高。采用一针进样, 结合QTRAP®系统的MRM-IDA-EPI复合扫描模式, 可同步获取MRM定量数据与高灵敏度的增强型二级全谱数据 (EPI), 具体结果参见图1。

3、定性功能强大。QTRAP®系统具备增强型离子扫描模式 (EPI), 可获得较传统三重四极杆技术灵敏度提高两个数量级以上的二级碎片谱图, 并支持不同碰撞能下的全质量范围扫描。通过软件与标准品谱库的自动比对, 显著提升筛查与定性结果的准确性。

4、定量性能卓越。QTRAP®系统在保持与三重四极杆质谱完全一致的定量能力的同时, 具备优异的系统重现性与稳定性。各线性浓度点的准确度均在85%-110%之间, 相关系数r均大于0.995, 表明方法线性关系良好, 定量结果准确可靠。

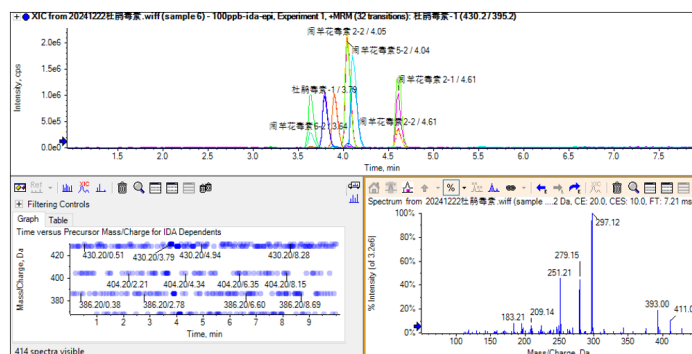


图1. MRM-IDA-EPI扫描模式下的色谱图以及二级EPI质谱图

实验方法

1. 色谱条件

a) 色谱柱: Waters BEH C18 (100 × 2.1 mm, 1.7 μm), 或性能相当者。

b) 流动相: A为水 (2 mM乙酸铵), B为甲醇, 梯度洗脱, 程序见表1。

c) 流速: 300 μL/min。

d) 柱温: 40℃

表1. 梯度洗脱程序表

梯度时间/min	流动相A/%	流动相B/%
0.0	95	5
1.0	95	5
1.5	60	40
6.0	5	95
8.0	5	95
8.1	95	5
10.0	95	5

表2. MRM参数列表

中文名	CAS号	Q1	Q3	ID	DP	CE	RT
木藜芦毒素I	4720-09-6	430.2	395.2	Grayanotoxin I-1	20	11	3.78
		430.2	377.2	Grayanotoxin I-2	20	11	3.78
闹羊花毒素II	26116-89-2	428.2	411.2	Rhodojaponin II-1	20	9	4.6
		428.2	297.2	Rhodojaponin II-2	20	21	4.6
闹羊花毒素III	26342-66-5	386.2	297.2	Rhodojaponin III-1	15	20	3.89
		386.2	315.2	Rhodojaponin III-2	15	18	3.89
闹羊花毒素V	37720-86-8	428.2	393.2	Rhodojaponin V-1	20	11	4.04
		428.2	297.2	Rhodojaponin V-2	20	22	4.04
闹羊花毒素VI	37720-87-9	404.2	351.2	Rhodojaponin VI-1	15	15	3.62
		404.2	369.2	Rhodojaponin VI-2	15	12	3.62
羊躑躅素XIX	629615-33-4	368.2	351.2	Rhodomollein XIX-1	20	10	4.09
		368.2	315.2	Rhodomollein XIX-2	20	15	4.09

2. 质谱方法

离子源: ESI源, 正离子模式

扫描模式: MRM-IDA-EPI

离子源参数:

电 压 IS: 5500 V (+)

源温度 TEM: 150 °C

气帘气 CUR: 30 psi

碰撞气 CAD: High

雾化气 GS1: 50 psi

辅助气 GS2: 50 psi

结果与讨论

1、实验结果

1. 杜鹃花毒素标准谱库建立:

QTRAP®系统的EPI扫描模式, 利用碰撞池的多能量碎裂功能以及离子阱质量分析器的阱集功能, 可得到更全质量范围的二级碎片谱, 根据其二级碎片全谱信息, 建立蘑菇毒素标准谱库, 可用于杜鹃花中毒素的快速筛查以及定性确证。

2、强大的定性能力：

SCIEX 系统搭载全新OS软件，提供强大的数据分析和结果报告功能。其快捷的数据处理功能，可以自动根据化合物的保留时间和二级碎片谱图进行目标化合物筛查和定性。即便在复杂基质中的低浓度化合物仍可得到高灵敏度的二级碎片全谱，基于样本实测二级全谱与标准品谱库的自动比对，可帮助更好的排判别假阳性和假阴性，保证定性结果的准确无误（如图2）。

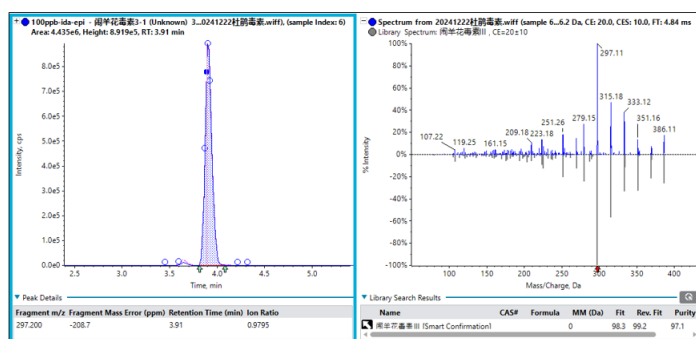


图2. MRM色谱图及实测二级谱图与数据库匹配

3、提取离子流色谱图：

本文涉及到的6种杜鹃花毒素按照方法条件均获得很好的峰型，所有化合物都有较好的保留（见图3）。

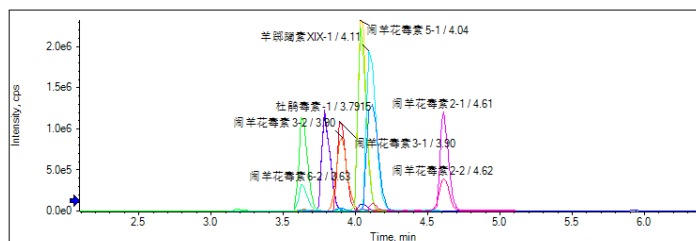


图3. MRM扫描模式下的提取离子流色谱图

4. 线性

将空白样品经过前处理提取，得到空白基质，应用空白基质配标。用空白基质配置在1-100 ng/mL的标准曲线，结果表明：所

有化合物的线性关系良好，r 值均大于 0.995，（见图4），且各浓度点准确度均在85-115% 间，可保证不同浓度水平样品的准确定量。

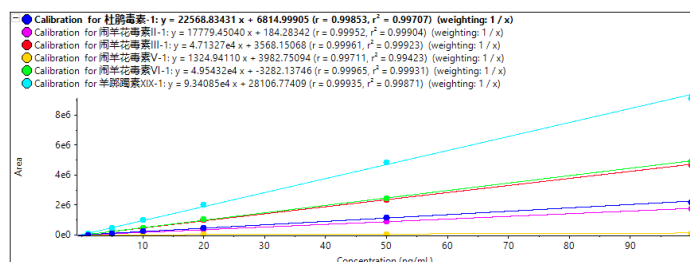


图4. 6种杜鹃花毒素的线性关系

5. 重复性以及回收率

针对6种杜鹃花毒素，以无毒的春鹃为基质，在1 μg/kg、10 μg/kg、50 μg/kg三个浓度点下进行加标回收率实验，实际加标回收率在86.9%-109.8%范围内，符合方法学要求。同时，在三个浓度点下，连续进样（n=6）考察方法的重复性，所有化合物6次进样峰面积RSD%均在1.92%~2.95%范围内，展现了方法的可靠性以及仪器的耐受性。

6. 样品测试

针对某区域采集的样品进行检测，通过SCIEX OS软件对数据进行批量处理，可直观的通过离子比率对化合物进行定性定量分析（如图5）。

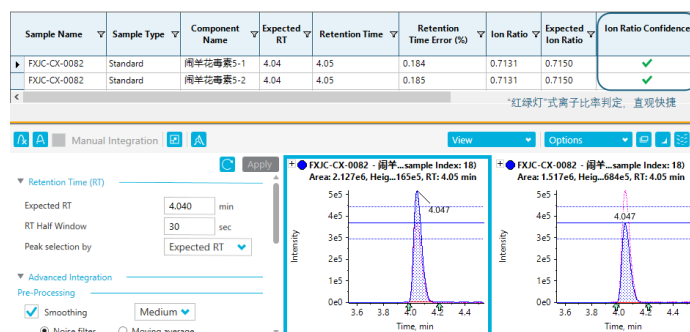


图5. SCIEX OS软件对实际样品进行处理界面展示：绿勾表示离子比率判定合格

总结

本文基于SCIEX QTRAP®质谱系统独有的MRM-IDA-EPI模式建立了杜鹃花中6种毒素的方法。实现一针进样，同时得到高质量的MRM和EPI数据，10 min就可以快速完成定性定量检测。方法灵敏度高，为保障食药安全提供一种有效的方法。

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。

© 2025 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-36672-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市昌平区生命科学园科学园路
18号院A座一层
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](#)