

表面解吸常压化学电离质谱快速鉴别硫磺熏蒸八角

罗丽萍¹ 王姜² 章文军³ 戴喜未^{1,2} 方小伟²
张茜^{1,2} 刘亚丽^{2,3} 陈焕文*²

¹(南昌大学生命科学与食品工程学院,南昌 330047)

²(东华理工大学,江西省质谱科学与仪器重点实验室,南昌 330013)

³(河北工业大学化工学院,天津 300130)

摘要 采用自行研制的表面解吸常压化学电离质谱(DAPCI-MS),无需样品预处理,对硫磺熏蒸八角和未熏八角直接进行正、负离子模式检测,获得其化学指纹图谱,并通过主成分分析(PCA)及聚类分析(CA)方法对所获指纹图谱图信息进行分析,进而对不同样品进行鉴别。结果表明,在正、负离子模式下,DAPCI-MS 都对八角表面多种特征化学成分进行分析,快速获得八角的化学指纹谱图,并能够对目标组分进行多级串联质谱鉴定,结合 PCA 及 CA 方法可对八角是否经硫磺熏蒸进行快速鉴别。本方法无需样品预处理,灵敏度高,分析速度快,无污染,可望应用于市场上硫熏制品的快速鉴别。

关键词 表面解吸常压化学电离;质谱;主成分分析;聚类分析;硫磺熏蒸;八角

1 引言

八角为木兰科植物八角茴香(*Illicium verum* Hook. F.)的干燥成熟果实,药食同源,《本草纲目》上也称茴香、大茴香、八角香、八角大茴等,味辛,性温,有特殊的香气,是典型的中国调味香料,具有抗炎、镇痛、祛风理气、和胃调中、温阳散寒、理气止痛等功效^[1]。现代研究表明,八角还具有较好的抑菌、杀虫活性及抗氧化等作用^[1,2],其有效成分莽草酸被证实对全球蔓延的 H5N1 流行病毒具有良好的治疗作用^[2]。

人们很早就采用硫磺熏蒸方法处理八角,去除八角的水分,以利于防霉、防虫蛀、抑制酶促褐变和非酶促褐变^[3],长期储存。另外,硫磺熏蒸有漂白护色的功效,可使八角外观颜色鲜亮,吸引消费者。但是,硫磺燃烧产生大量的 SO₂,八角中的风味物质反应,不但导致八角中有毒的 SO₃²⁻ 含量升高^[4],还可能产生具有致畸作用的不明物质。然而,硫磺熏蒸仍被大量用于食品加工环节,造成了食品安全隐患。

鉴别硫磺熏蒸制品的方法很多,例如比色法和滴定法^[5]离子色谱法^[6]荧光法^[7]、HPLC-MS 法^[8]和 GC-MS 法^[9]等。这些方法需要对样品进行复杂的预处理,分析时间较长,难以满足快速鉴别硫熏八角的实际需要。表面解吸常压化学电离质谱(DAPCI-MS)^[10~12]综合了电喷雾解吸电离质谱(DESIMS)^[16,17]无需样品预处理和常压化学电离质谱(APCI-MS)灵敏度高的优点,可在常温、常压下对样品表面物质进行化学电离,实现无污染,原位快速分析^[13~15]。本研究将自制 DAPCI 电离源耦合到 LTQ 线性离子阱质谱仪中,实现了对八角硫磺熏蒸与否的快速鉴别。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

LTQ-XL 型线性离子阱质谱仪, Xcalibur 型数据处理系统(美国 Finnigan 公司);表面解吸常压化学电离源(DAPCI)。硫磺(纯度 99%,南昌明瑞化工有限公司);八角(产地广西,江西樟树中药饮片有限公司);实验用水为二次蒸馏水。

2.2 样品处理

将八角样品分为 3 组:一组未熏八角,重 250 g,不作任何处理;一组硫熏八角,参照中药材的硫磺熏

2012-09-29 收稿;2012-10-25 接受

本文系“十二五”农村领域国家科技计划基金(No.2012BDA29B01-3),国产科学仪器自主创新能力培育与应用示范基金(No.PXM2011_178305_113597)和江西省科技厅基金(No.2010BNB00900)资助项目

* E-mail: chw8868@gmail.com

蒸方法^[16](有所改进),方法如下:用铁架台将铁丝网固定在离坩埚正上方约 10 cm 处,将 250 g 八角平铺在铁丝网上,10 g 硫磺盛在坩埚中,用酒精灯外焰将坩埚中硫磺加热 5 ~ 10 min 至硫磺全部融化,撤去酒精灯,盖上顶部戳有两个 1.0 cm² 小洞的纸盒,至冒烟计时,熏蒸 1 h;一组水煮八角,处理如下:将 100 g 八角和 200 mL 水置于烧杯中煮沸 0.5 h,捞出八角烘干至恒重备用,模拟的是市场上不法商贩进行掺假所使用重复利用的八角,为鉴别八角是否硫磺熏蒸提供其它样本,检测 PCA 分析结果的正确性。

2.3 数据的采集与处理

质谱采用正、负离子两种检测模式,放电针电压 3.5 kV(正离子模式),3.0 kV(负离子模式)。放电针尖至质谱入口毛细管间距为 6.0 mm,八角样距放电针尖约 1 ~ 3 mm。用手动进样方式进样。为减少八角表面化学成分分布不均所引起的测量误差,本实验均检测八角背缝线离果柄中心距离 5 mm 处。以湿度 60% 的空气作为反应气体,空气流速为 0.1 L/min。质谱检测扫描范围为 m/z 50 ~ 500,离子传输管温度为 200 °C。离子透镜、检测系统及其它参数由 LTQ-Tune 功能自动优化。以空白为背景,所有一级质谱均扣除背景的结果,避免周围空气的干扰。质谱峰采用碰撞诱导解离(CID)进行确认,CID 实验中碰撞能量为 15% ~ 30%。将实验得到的质谱数据(正离子模式下,硫熏样本 196 个,未熏样本 187 个;负离子模式下,硫熏样本 102 个,未熏样本 87 个)导出,利用 Matlab 软件(7.0 版,美国 Mathworks 公司)进行主成分分析(PCA)和聚类分析(CA)。

3 结果与讨论

3.1 八角 DAPCI-MS 的指纹谱图

在优化的实验条件下,DAPCI-MS 在正离子模式下得到硫熏与未熏八角的质谱图。正离子模式(图 1a 和图 1c)下,两者都存在明显的 m/z 137, 149, 154, 165, 182 等离子峰,说明两种八角主要成分相同,但相对强度不同。硫熏八角在 m/z 154, 149, 272 处质谱信号强度较未熏八角均有不同程度的降低,而 m/z 165, 182, 198 相对强度增大。并且,硫熏八角在 m/z 50 ~ 120 之间出现一些质荷比较小的离子峰,如 m/z 91, 102, 108 等,而未熏八角则相对干净。负离子模式下,硫熏前后八角的指纹谱图的变化(图 1b 和图 1d)与正离子模式相似,硫熏八角的质谱信息更为复杂, m/z 62, 87, 89, 122 和 151 较未熏八角的信号强度明显增强,而 m/z 92 和 78 则显著下降。八角的化学成分复杂,主要包含萜类和

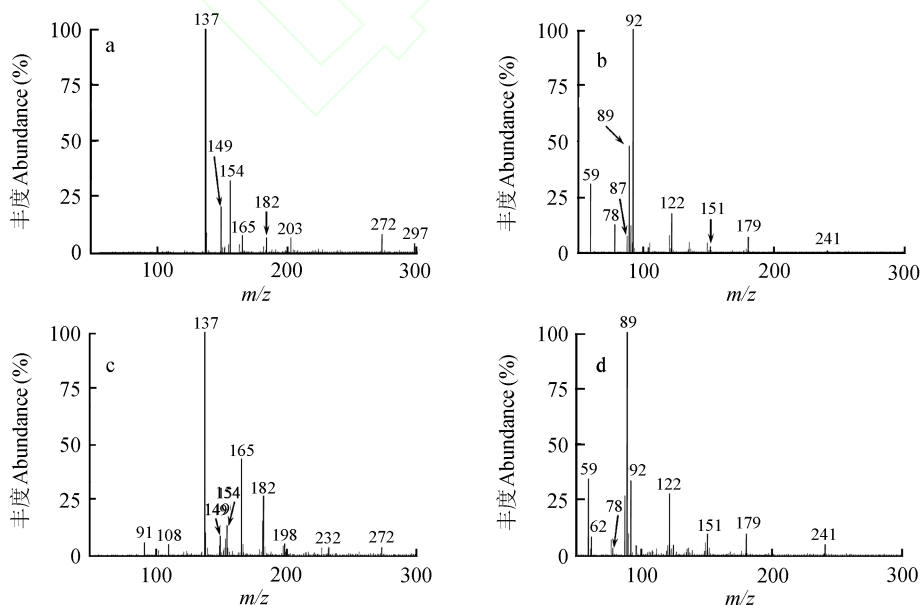


图 1 正离子模式(a,c)和负离子模式(b,d)八角的 DAPCI-MS 指纹谱图

Fig.1 Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization (DAPCI-MS) spectral fingerprints of Chinese star anise samples both in negative and positive (a,c) and negative(b,d) ion detection mode a,b: 未熏八角; c,d: 硫熏八角。a,b: Not fumigated;c,d: Fumigated by sulfur.

酯类,大多集中在 m/z 50 ~ 200 范围内^[17],两者在此质荷比区间的差异显著,可能是因为八角在熏蒸过程中部分有机物分解,且八角中的风味物质和硫磺熏蒸产生的 SO_2 等反应生成新物质,使硫熏之后的八角信号更为丰富^[18]。在大于 m/z 300 处,质谱峰较少,可能是因为该实验以空气中的水蒸汽等作为电离试剂,致使一些大分子物质难以有效地从样品表面解吸出来^[19]。

从图 2 和图 3 的载荷图可见,硫熏前后,八角中差异最大的物质为 m/z 139, 149, 154, 92, 122 等,但 m/z 154 和 92 等物质需要三级或更高分辨率的串联质谱技术才能确认。为了简化实验,选择了一些易于分析且能用于区别硫熏八角与未熏八角的信号如正离子模式下的 m/z 139, 149 和 165 及负离子模式下 m/z 122 进行串联质谱分析。

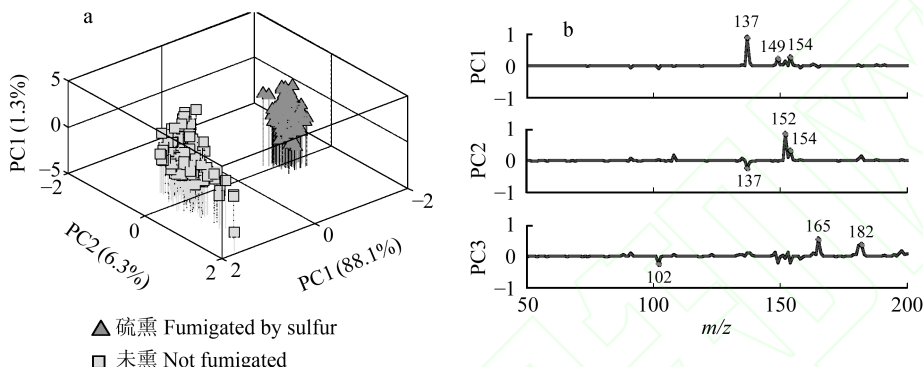


图 2 正离子模式下八角样品的 DPAI-MS 数据 PCA 分析结果:(a) 硫熏八角与未熏八角的 PCA 三维得分图(硫熏样本 196 个,未熏样本 187 个);(b) 3 个主成分上的 PCA 载荷图

Fig. 2 PCA results of DPAI-MS data of Chinese star anise in positive ion detection mode: (a) 3D plot of PCA score results for sulfur fumigated and non-sulfur fumigated Chinese star anise samples (196 sulfur fumigated samples, 187 non-sulfur fumigated samples); (b) PCA loading results for the PCs

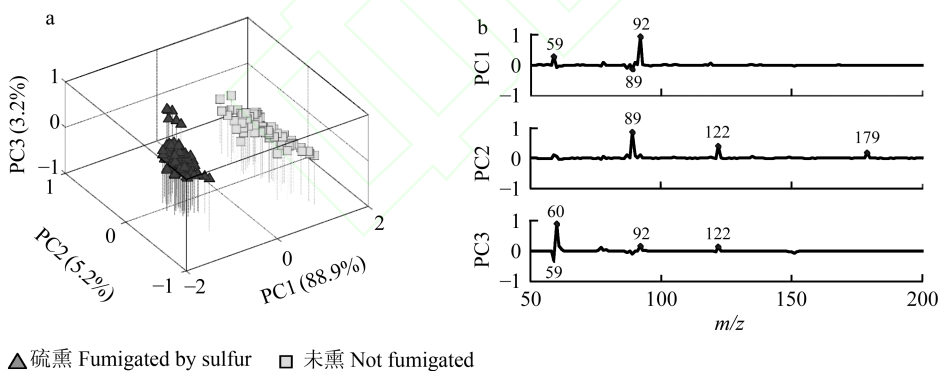


图 3 负离子模式下八角样品的 DPAI-MS 数据 PCA 分析结果:(a) 硫熏八角与未熏八角的 PCA 的三维得分图(硫熏样本 102 个,未熏样本 87 个);(b) 三个主成分上的 PCA 载荷图

Fig. 3 PCA results of DPAI-MS data of Chinese star anise in negative ion detection mode: (a) 3D plot of PCA score results for sulfur fumigated and non-sulfur fumigated Chinese star anise samples (102 sulfur fumigated samples, 87 non-sulfur fumigated samples); (b) PCA loading results for the PCs

从一级质谱(图 1a 和图 1b)可见,硫熏和未熏八角的指纹谱图均具有明显的 m/z 137 离子峰,根据文献报道,推测其为质子化的 *D*-柠檬烯^[20]。采用串联质谱技术进一步确认其结构,其二级质谱图如图 4a 所示。母离子(m/z 137)丢失 C_2H_4 ,得到离子 m/z 109。进一步对 m/z 109 进行三级质谱分析,得到碎片离子 m/z 94, 81, 79(图 4a 插图),可能是由 m/z 109 离子分别丢失 CH_3 , C_2H_4 , C_2H_6 形成的。这些多级质谱特征与文献报道的 *D*-柠檬烯一致,因而可以确认 m/z 137 是质子化的 *D*-柠檬烯。

图 4b 为八角质谱图中 m/z 165 的二级质谱图。其特征碎片离子 m/z 147, 133, 119 分别是由母体离子(m/z 165)经 CID 丢失 H_2O , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 基团所形成的。根据这些碎片离子特征,可以推断其为 2,3-二甲基茴香醛,这与文献^[21]采用 GC-MS 检测的结果一致。

m/z 149 离子的二级质谱图如图 4c 所示,产生主要碎片离子 m/z 121,为母体离子(m/z 149)丢失中性碎片 C_2H_4 形成的。 m/z 121 进一步碎裂得到碎片离子 m/z 105 和 93(图 4c 插图),分别由离子 m/z 121 丢失一分子 O 和 CO 形成的,推断其为反式茴香脑^[22]。二级谱图中的碎片 m/z 148 和 118 等可能是由反式茴香脑的同分异构体(顺式茴香脑、草蒿脑等)得到。

图 4d 为负离子模式下,八角质谱图中 m/z 122 的二级质谱图,其离子碎片 m/z 94 和 78 可能是由母离子 m/z 122 丢失中性碎片 CO 和 CO_2 形成的, m/z 122 可能是反式茴香脑分解形成的产物苯甲酸^[23]。硫磺熏蒸之后八角中的 m/z 122 信号强度明显上升,可能由于熏蒸过程中反式茴香脑分解加强所致。

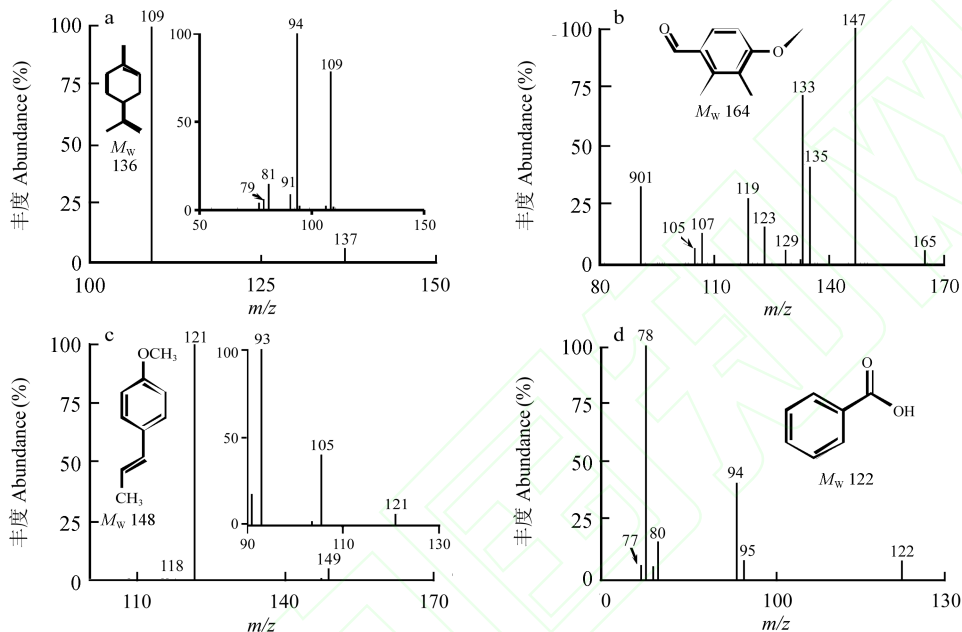


图 4 正离子模式(a,b,c)和负离子模式(d)八角样品中四种特征离子的 DAPCI-MS 串联质谱图

Fig. 4 DAPCI tandem mass spectra of four special ions in Chinese star anise samples in positive ion detection mode (a,b,c) and negative ion detection mode (d)

a. D-柠檬烯的三级谱图(m/z 165); b. 2,3-二甲基茴香醛的二级谱图(m/z 165); c. 反式茴香脑的三级谱图(m/z 149); d. 苯甲酸的二级谱图(m/z 122)。

a, DAPCI-MS³ spectrum of D-limonene (m/z 137); b, DAPCI-MS² spectrum of 2,3-dimethyl-*p*-anisaldehyde (m/z 165); c, DAPCI-MS³ spectrum of trans-anethole (m/z 149); d, DAPCI-MS² spectrum of benzoic acid (m/z 122).

3.2 主成分分析(PCA)

为了更好地揭示硫熏与未熏八角之间的差异和进一步论证实验结果的正确性,在正离子模式下采集了 196 个硫熏样本和 187 个未熏样本的 DAPCI-MS 数据,在负离子模式下采集了 102 个硫熏样本和 87 个未熏样本的 DAPCI-MS 数据,在 m/z 50 ~ 500 的范围内用 PCA 方法进行分析,分别得到正、负离子模式下的三维 PCA 得分图和 3 个主成分的载荷图。

图 2a 是正离子模式下的得分图,PC1, PC2 和 PC3 的贡献率分别为 88.1%, 6.3% 和 1.3%,三者之和达到 95.7%,这 3 个主要成分包含了被分析样本的绝大部分信息。图 2b 是相应的载荷图,对 PC1 贡献最大的质谱信号是 m/z 137, 149, 154, 152 等,说明八角在硫磺熏蒸后,其主要化学成分含量发生了显著变化。这与其它药材在硫磺熏蒸之后,其有效成分降低的一般性规律一致。例如,白芷在熏蒸之后,香豆素类物质含量显著下降,并随硫磺用量增加、熏蒸时间延长、次数增加而减少^[24]。

图 3 是在负离子模式下的得分图与载荷图,PC1、PC2 和 PC3 的贡献率分别为 88.9%, 5.2% 和 3.2%,说明 PC1 对区分八角起主要作用。从图 3a 可见,硫熏样本中有 5 个样本稍偏离样本集,可能是熏蒸不均匀所致。从其载荷图(图 3b)可见, m/z 92, 89 和 60 对区分结果贡献较大,说明小分子量物质在负离子模式下差异显著。PCA 的分析结果与指纹谱图的数据特征一致,所得结论也与在正离子模式下得到的实验结果相吻合。

为了验证上述 PCA 分析结果的可靠性,本实验设计一组未知样本,分别由比例不定的硫熏八角、未熏八角和水煮八角组成,由他人随机抽选 20 个样本进行检测,并将数据导入 PCA 模型分析。正离子模式结果见图 5,样本的真实情况:1~8,水煮;9~14,未熏;15~20,硫熏。分析结果:5 号水煮样本远离样本集,其它均与实际结果相一致。负离子模式的结果见图 6,样本真实情况:1~7,水煮;8~13,未熏;14~20,硫熏。分析结果:除 7 号水煮样本和 6 号硫熏样本离散外,其余样本均被正确鉴别。出现判断错误的样本均发生在处理过的八角(水煮、硫熏样本)中,原因可能是在样品预处理过程中,有个别样品处理不完全。正负离子模式检测样本的正确率均大于 90%,说明此 PCA 模型能够精确地区分硫熏八角与未熏八角。八角经过反复水煮之后,其挥发性成分损失很大,但如果混进未熏八角中,传统方法难以区分,这也是一些不法商贩常用以谋取不当利益的手段。但从 PCA 得分图中能够清楚地看到,水煮八角明显区别于未熏和硫熏八角,说明 DAPCI-MS 能够快速区分不同种类的八角,且能准确鉴别劣质八角(如重复使用的八角、硫磺熏蒸八角等)。

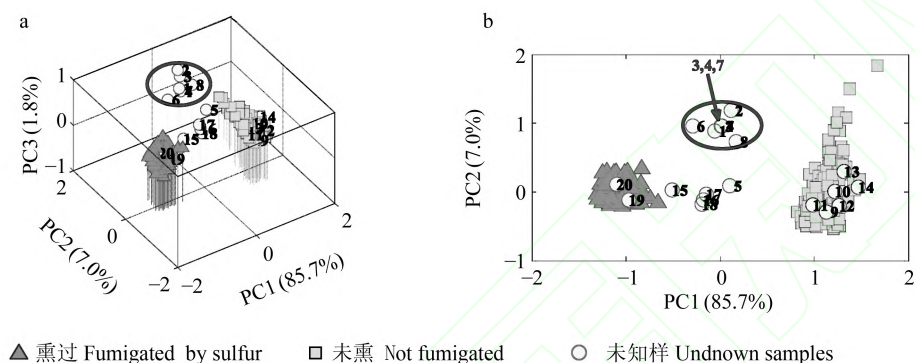


图 5 正离子模式下未知八角样品的 DAPCI-MS 数据的 PCA 三维得分图(硫熏样本 196 个,未熏样本 187 个,未知样本 20 个)(a)和 PCA 二维得分图(b)

Fig.5 PCA results of DPACI-MS data of unknown Chinese star anise samples in positive ion detection mode: (a) 3D plot of PCA score results (196 sulfur fumigated samples, 187 non-sulfur fumigated samples, 20 unknown samples); (b) 2D plot of PCA score results

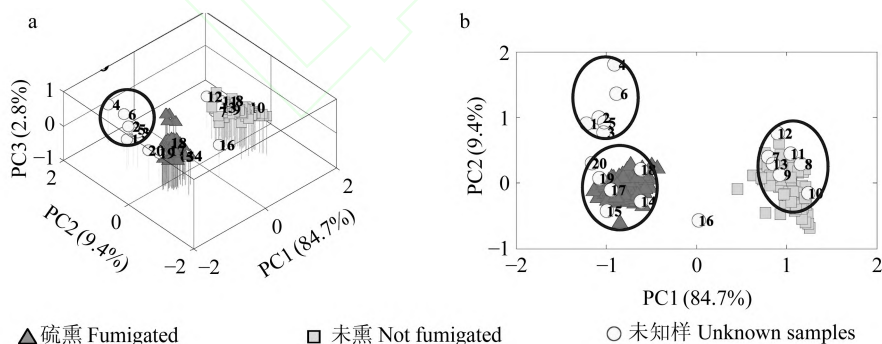


图 6 负离子模式下未知八角样品的 DAPCI-MS 数据 PCA 分析结果:(a)未知样本的 PCA 的三维得分图(硫熏样本 102 个,未熏样本 87 个,未知样本 20 个);(b)未知样本的 PCA 的二维得分图

Fig.6 PCA results of DPACI-MS data of unknown Chinese star anise samples in negative ion detection mode: (a) 3D plot of PCA score results for unknown Chinese star anise samples (102 sulfur fumigated samples, 87 non-sulfur fumigated samples, 20 unknown samples); (b) 2D plot of PCA score results for unknown Chinese star anise samples

3.3 聚类分析(CA)

将 DAPCI-MS 的正负离子模式数据(已进行 PCA 分析)导入 Matlab 软件中自带的聚类分析程序中进行分析。在正离子模式下硫熏样本为 196 个,未熏样本为 187 个,硫熏样本之间距离较均衡,最大欧式距离只有 0.6×10^6 ;而未熏样本之间距离差异较大,最大欧式距离达 1.5×10^6 ,说明未熏样本之间差异

更显著(图略)。从一级谱图和 PCA 结果可见,未熏八角的挥发物含量较硫熏八角偏高,挥发物容易逸散,由于 DAPCI-MS 对挥发物质具有极高的灵敏度,导致未熏八角表现出更大的个体差异,欧式距离加大。相应的,在负离子模式下硫熏样本为 102 个,未熏样本为 87 个,硫熏与未熏八角之间欧式距离相差较大(2.0×10^6),说明二者差异显著(图略);而同类个体样本之间欧式距离小,相似度高,稳定性差异较小,这可能是由于大量挥发物质容易质子化,而在负离子模式下,不容易受到挥发物质的干扰,一些非挥发性物质使负离子模式的样本更为稳定。因而,负离子模式更适合区分硫熏八角。虽然正负离子模式下的区分程度不一,但两种模式都能区分硫熏与未熏八角,这与 PCA 的分析结果相印证。

3.4 分析速度和稳定性

本实验设定全谱扫描时间为 100 ms,串联质谱碰撞解离时间为 30 ms。单个样品的分析时间约为 2.0 min,因此,可满足对批量样品进行快速分析的需求。本实验还对分析方法的稳定性进行了研究,实验中单个样品重复进样 6 次。经计算,在正离子模式下,样本信号 m/z 137 的相对标准偏差(RSD)为 9.8%;在负离子模式下,样本信号 m/z 92 的相对标准偏差(RSD)为 15.8%。结果表明,在无需样品预处理的情况下,本方法能够快速鉴别硫熏八角,并且检测效果较为稳定,具有较好的重复性。

上述结果表明,采用 DAPCI-MS 技术对硫熏八角与未熏八角进行快速分析,得到 m/z 50 ~ 500 范围内的指纹图谱,并对其中常见的化学成分(*D*-柠檬烯,反式茴香脑等)进行多级质谱鉴定。将 DAPCI-MS 与 PCA, CA 等化学计量学手段相结合,能够在无需样品预处理的条件下,直接对硫熏八角与未熏八角进行高通量快速区分,区分正确率达 90% 以上。

References

- 1 HUANG Jian-Mei, YANG Chun-Shu. *Chin. Pharm. J.*, **1998**, 33(6): 321-327
黄建梅, 杨春澍. 中国药学杂志, **1998**, 33(6): 321-327
- 2 Regoes R R, Bonhoeffer S. *Science*, **2006**, 312: 389-391
- 3 Anita I, James D, Callum L S, Andrew J W, Richard G C. *Teac-Trend Anal. Chem.*, **2006**, 25 (6): 589-598
- 4 Akdogan I, Kocamaz E, Kucukatay V, Yonguc N G, Ozdemir M B, Murk W. *Toxicol. Ind. Health*, **2011**, 27 (9): 771-778
- 5 *Determination of Sulphite in Foods*, Nat. Stand. Peop. Rep. China GB/T 5009. 34-2003
食品中亚硫酸盐的测定. 中华人民共和国国家标准 GB/T 5009. 34-2003
- 6 CHE Zhen-Tao, ZONG Yu-Ying. *J. Chinese Med. Mat.*, **2006**, 29(5): 444-446
车镇涛, 宗玉英. 中药材, **2006**, 29(5): 444-446
- 7 LI Yong-Jie, ZHAO Mei-Ping, CHANG Wen-Bao. *Food Ferment. Indus.*, **2004**, 30(5): 99-105
黎永杰, 赵美萍, 常文保. 食品与发酵工业, **2004**, 30(5): 99-105
- 8 MA Xiao-Qing, CAI Hao, LIU Xiao, LIU Jing-Jing, LI Song-Lin, ZONG Du-Qiang, CAI Bao-Chang. *Chinese J. New Drugs*, **2012**, 21(1): 92-95
马晓青, 蔡皓, 刘晓, 刘静静, 李松林, 宗杜强, 蔡宝昌. 中国新药杂志, **2012**, 21(1): 92-95
- 9 MA Xiao-Qing, CAI Hao, LIU Xiao, LIU Jing-Jing, LI Song-Lin, ZONG Du-Qiang, CAI Bao-Chang. *Chinese J. Mass Spectro. Soc.*, **2011**, 32(6): 374-379
马晓青, 蔡皓, 刘晓, 刘静静, 李松林, 宗杜强, 蔡宝昌. 质谱学报, **2011**, 32(6): 374-379
- 10 Jia B, Ouyang Y Z, Sodhi R N S, Hu B, Zhang T T, Li J Q, Chen H W. *J. Mass. Spectrom.*, **2011**, 46: 313-319
- 11 ZHOU Zhi-Quan, ZHANG Ting-Ting, JIA Bing, OUYANG Yong-Zhong, FANG Xiao-Wei, CHEN Huan-Wen. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(11): 1665-1669
周志权, 张婷婷, 贾滨, 欧阳永中, 方小伟, 陈焕文. 分析化学, **2011**, 39(11): 1665-1669
- 12 YANG Shui-Ping, CHEN Huan-Wen, YANG Yu-Ling, HU Bin, ZHANG Xie, ZHOU Yu-Fen, ZHANG Li-Li, GU Hai-Wei. *Chinese J. Anal Chem.*, **2009**, 37(3): 315-318
杨水平, 陈焕文, 杨宇玲, 胡斌, 张燮, 周瑜芬, 张丽丽, 顾海威. 分析化学, **2009**, 37(3): 315-318
- 13 Chen H W, Zheng J, Zhang X, Luo M, Wang Z, Qiao X J. *Mass Spectrom.*, **2007**, 42(8): 1045-1056

- 14 Huang D J, Luo L P, Jiang C C, Han J, Wang J, Zhang T T, Jiang J, Zhou Z Q, Chen H W. *J. Agric. Food Chem.*, **2011**, 59(6): 2148–2156
- 15 LI Jian-Qiang, JIA Bin, HU Bin, CHEN Huan-Wen, ZENG Xiang-Tai, XIAO Ri-Hai. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2010**, 38(9): 1325–1328
李建强, 贾滨, 胡斌, 陈焕文, 曾祥泰, 肖日海. *分析化学*, **2010**, 38(9): 1325–1328
- 16 WU Li, LIANG Xiao-Yan, ZHOU Xiong-Lin. *Chinese Med. Modern Dist. Edu. China*, **2004**, 11(2): 43–44
吴利, 梁晓燕, 周雄琳. *中国中医药现代远程教育*, **2004**, 11(2): 43–44
- 17 HUANG Jian-Mei, XU Wen-Wei, WANG Jia-Lin. *Chinese Trad. Herb. Drugs*, **1994**, 25(10): 551–552
黄建梅, 许文蔚, 王嘉琳. *中草药*, **1994**, 25(10): 551–552
- 18 Li S L, Song J Z, Choi Franky F K. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2009**, 49(2): 253–266
- 19 Chen H W, Liang H Z, Ding J H, Lai J H, Huan Y F, Qiao X L. *J. Agric. Food Chem.*, **2007**, 55(25): 10093–10100
- 20 Mathers R T, McMahon K C, Damodaran K, Retarides C J, Kelley D J. *Macromolecules*, **2006**, 39(26): 8982–8986
- 21 GUO Yong, SONG Yun-Juan, MIAO Jian-Hua. *Chin. J. Pharm. Anal.*, **2009**, 29(1): 91–95
郭勇, 宋芸娟, 缪剑华. *药物分析杂志*, **2009**, 29(1): 91–95
- 22 Castro H T, Martinez J R, Stashenko E. *Molecules*, **2010**, 15(7): 5012–5030
- 23 Ryu J, Seo J, Lee Y, Lim Y, Ahn J H, Hur H G. *J. Agric. Food Chem.*, **2005**, 53(15): 5954–5958
- 24 WANG Meng-Yue, JIA Min-Ru, MA Yu-Ying, JIANG Gui-Hua, TANG Sheng-Wu, XIA Lu. *J. Chinese Med. Mat.*, **2004**, 27(11): 826–828
王梦月, 贾敏如, 马逾英, 蒋桂华, 唐声武, 夏露. *中药材*, **2004**, 27(11): 826–828

Rapid Screening of Sulfur Fumigated Chinese Star Anises by Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry

LUO Li-Ping¹, WANG Jiang², ZHANG Wen-Jun³, DAI Xi-Mo^{1,2}, FANG Xiao-Wei²,
ZHANG Xi^{1,2}, LIU Ya-Li^{2,3}, CHEN Huan-Wen^{*2}

¹(School of Life Sciences and Food Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

²(Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation,
East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

³(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract Without any sample pretreatment, the mass spectral fingerprints of sulfur fumigated Chinese star anises and untreated samples were rapidly obtained in either a positive or negative ion detection mode with a home-made surface desorption atmospheric pressure chemical ionization (DAPCI) source. The DAPCI-MS raw data were further analyzed by principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA), and several unknown samples were successfully discriminated using the PCA model. The results showed that the DAPCI-MS was able to detect some characteristic chemicals from the Chinese star anises' surface and identify the components by tandem mass spectrometry (MS/MS). The further principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA) of MS fingerprints allow a confident discrimination of sulfur fumigated star anise samples from the non-sulfur fumigated samples. The method developed here is attractive to provide a fast and effective way to screen sulfur fumigated products with sufficient sensitivity and no toxin pollution. This method is expected to be applied to rapid identification of the sulfur fumigated product on the market in future.

Keywords Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization; Mass spectrometry; Principal component analysis; Cluster analysis; Sulfur fumigated; Chinese star anise.

(Received 29 September 2012; accepted 25 October 2012)