

顶空气相色谱-质谱法测定婴幼儿食品中的呋喃

刘 平, 薛 颖, 金庆中, 徐 筠, 张 正, 吴国华

(北京市疾病预防控制中心, 北京 100013)

摘要 :通过顶空装置将样品中的呋喃提取出来,以 D_4 -呋喃作为内标物,HP-PLOT Q 石英毛细管柱作为分析柱,采用气相色谱分离,质谱定性定量,建立了婴幼儿食品中呋喃的顶空气相色谱-质谱联用分析方法。方法的低浓度工作曲线的线性范围为 10 ~ 70 ng,高浓度工作曲线的线性范围为 50.0 ~ 400.0 ng,两条曲线的相关系数均为 0.997。方法的定性检出限($S/N \geq 3$)为 3.8 ng/g,定量检出限($S/N \geq 10$)为 10.0 ng/g。不同基底样品中高低添加浓度的加标回收率为 90.0% ~ 98.4%,相对标准偏差均小于 10%。

关键词 :顶空气相色谱-质谱法;呋喃;婴幼儿食品

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2008)01-0035-04 栏目类别 :研究论文

Determination of furan in baby foods using headspace gas chromatography-mass spectrometry

LIU Ping, XUE Ying, JIN Qingzhong, XU Jun, ZHANG Zheng, WU Guohua

(Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100013, China)

Abstract : A method for the determination of furan in baby foods was developed using headspace gas chromatography-mass spectrometry on an HP-PLOT Q capillary column, with D_4 -furan as an internal standard. The linearities of detection ranged from 10 ng to 70 ng in low concentration and from 50 ng to 400 ng in high concentration, with correlation coefficients of 0.997 and 0.997, respectively. The detection limit of the method was 3.8 ng/g and the limit of quantification was 10.0 ng/g. The average recoveries at the two spiked levels in different samples ranged from 90.0% to 98.4%, and the relative standard deviations were lower than 10%.

Key words : headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS); furan; baby foods

2004 年 5 月,美国食品药品监督管理局(US FDA)研究结果显示食物经过高温烹煮会产生呋喃^[1]。呋喃是一种具有高度挥发性和亲脂性的有机化合物,容易通过生物膜并被肺或肠吸收,在人体中引起肿瘤或癌变。国际癌症研究机构(IRAC)将呋喃归类为可能使人类致癌物质的 2B 组^[2]。瑞典公共健康管理局和加拿大的许多研究也发现了呋喃潜在的致癌危险^[3-5]。随着人们对食品安全的广泛关注,研究食品中呋喃的检测方法对提高食品质量、保护公众健康具有非常重大的意义。

由于呋喃分子质量小,挥发性强,其定量容易受到复杂基质的干扰。目前国内关于食品中呋喃的检测研究还未见报道,国外的相关研究也很少^[6,7]。Goldmann 等^[8]应用速冷固相萃取技术检测了热处理食物中的呋喃。Bianchi 等^[9]应用固相萃取技术对婴幼儿食用的蔬菜和水果中的呋喃进行了检测。

FDA 网站上曾报道一种应用顶空分析检测热处理食品中呋喃含量的方法^[1]。相对于固相萃取而言,顶空法在呋喃检测方面的优势在于经济快速,样品前处理过程简单,而且可以完成大量样本的自动分析^[10]。

目前,由于缺乏成熟的检测方法,国际上关于食品中呋喃的污染状况和暴露量的研究数据还非常有限,只有美国和瑞士的部分数据,而这些数据由于受到样本数量和食品种类的限制,还不能反映食品中呋喃的真实分布状况;我国在这方面的研究更属空白。为了提出及制定我国食品中呋喃含量的限量标准以及为世界卫生组织对该污染物的评价提供科学依据,本文初步研究并建立了应用顶空气相色谱-质谱(HS-GC-MS)检测婴幼儿食品中呋喃的方法。婴幼儿特别是非母乳喂养婴幼儿的主要食物是配方奶粉、食泥、果汁等,这些食品大都经过高温处理和密

闭封装,这一人群可能为呋喃暴露的高危人群。采用本文建立的方法对北京市场上不同厂家生产的婴幼儿食品进行了检测,证实该法准确、简便、实用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent GC/MS 6890N/5973N 气相色谱-质谱联用仪、HP7694E 自动顶空进样器(美国 Agilent 公司)。

呋喃(Aldrich 公司,99%)、D₄-呋喃(Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司,99.5%)、甲醇(色谱纯,Fisher 公司),除特殊说明,所有实验用水均为超纯水;高纯氮气。以甲醇作溶剂,在顶空瓶中用称重法配成呋喃和 D₄-呋喃质量浓度均为 2.50 mg/mL 的储备液,密闭储藏于 4℃ 冰箱中。每两周重新配制一次。使用时用甲醇稀释为相应的浓度,临用现配。

低浓度呋喃系列溶液的配制:在 5 个 20 mL 顶空瓶中分别准确加入 5.00 mL 超纯水和 40 μL 质量浓度为 1 mg/L 的 D₄-呋喃内标液(相当于 D₄-呋喃加入量为 40 ng),再依次加入 10、20、40、50、70 μL 质量浓度为 1 mg/L 的呋喃标准液(相当于呋喃加入量分别为 10、20、40、50、70 ng)。

高浓度呋喃系列溶液的配制:在 5 个 20 mL 顶空瓶中分别准确加入 5.00 mL 超纯水和 40 μL 质量浓度为 5 mg/L 的 D₄-呋喃内标液(相当于 D₄-呋喃加入量为 200 ng),再依次加入 10、20、40、60、80 μL 质量浓度为 5 mg/L 的呋喃标准液(相当于呋喃加入量分别为 50、100、200、300、400 ng)。

1.2 分析条件

1.2.1 顶空条件

平衡温度 90℃,平衡时间 30 min,样品瓶低速振动;定量环温度 100℃;传输线温度 110℃;瓶加压时间 0.5 min;样品压力 103.4 kPa(15 psi);填充定量环时间 0.5 min;定量环平衡时间 0.1 min;进样时间 1 min;GC 循环时间 35 min。

1.2.2 气相色谱条件

色谱柱:HP-PLOT Q 石英毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 25 μm);柱温升温程序:起始温度 50℃,保持 1 min 后以 10℃/min 升温速率升至 200℃,保持 12.5 min;进样口温度:200℃;载气:高纯氮气,流量 1.7 mL/min;不分流进样,分流阀开阀时间 0.75 min。

1.2.3 质谱条件

离子源:电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV;离子源温度 230℃;四极杆温度 150℃;传输线温度 225℃;全谱扫描,质量扫描范围 m/z 25 ~

150;溶剂延迟 2.5 min。

1.3 样品前处理

1.3.1 奶粉或米粉

称取样品之前应将未打开包装的样品在 4℃ 冰箱中冷藏 4 h 以上。迅速称取 5 g 样品,置于盛有 5 mL 超纯水的顶空瓶中,加入相应量的内标,用封口钳快速封好顶空瓶口,上机测定。

1.3.2 泥状食品

泥状食品样品称取与奶粉或米粉相似,但据文献[1]报道,泥状食品特别是花生等坚果类制品有发酵现象,会产生乙醇,干扰呋喃的检测。因此本文用 5 mL 饱和食盐水代替超纯水,可有效抑制样品发酵。

1.3.3 液体食品

称取样品之前应将未打开包装的样品在 4℃ 冰箱中冷藏 4 h 以上。迅速称取 10 g 样品,置于顶空瓶中,加入相应量的内标,用封口钳快速封好顶空瓶口,上机测定。

1.4 定性及定量

分别选择 m/z 68 和 m/z 72 作为呋喃和 D₄-呋喃的定量离子,以不同浓度的呋喃和 D₄-呋喃的峰面积比与两者的质量比作标准曲线,以保留时间和 68/39、72/42 两对离子的响应强度比例分别作为呋喃和 D₄-呋喃的定性标准,实际样品中各对离子的强度比不超过标准样品溶液的 ±20%。

2 结果与讨论

2.1 样品提取平衡温度的选择

在 4 个 20 mL 的顶空瓶中分别加入 5 mL 水、20 μL 质量浓度为 5 mg/L 的 D₄-呋喃和 20 μL 质量浓度为 5 mg/L 的呋喃(相当于 D₄-呋喃和呋喃的加入量均为 100 ng),将顶空瓶密封好后分别在 70、80、90、100℃ 的温度下平衡 30 min,测定呋喃的含量分别为 49.6、66.6、100.0、106.6 ng。由此可见,当平衡温度为 90℃ 和 100℃ 时,测定结果与真实的加入量最接近。但有报道^[1]指出:温度较高时,高脂肪含量的食品,如肉罐头等可能会产生呋喃。而对奶粉样品进行上述温度实验,90℃ 和 100℃ 下呋喃检出值相差不大,因此选择样品的平衡温度为 90℃。

2.2 样品提取平衡时间的选择

如“2.1”节所述配制待测溶液,将顶空瓶密封好后分别在 90℃ 的温度下平衡 15、25、35、45 min,测定呋喃的含量分别为 80.4、98.6、103.0、108.2 ng。由此可见,当平衡时间达到 25 min 后,测定结果与真实的加入量接近。对奶粉样品进行上述平衡

时间实验 ,与在溶液中测定情况基本相同 ,因此选择样品的平衡时间为 30 min。

2.3 仪器条件的优化

试验了 DB-WAX、HP-5 和 HP-PLOT Q 色谱柱 ,发现呋喃和 D₄-呋喃在前两种色谱柱中的出峰时间较快 ,与甲醇的溶剂峰相近 ,而且有些样品在 5 min 前杂质较多 ,严重干扰呋喃的定性定量 ,因此选择了最适合永久气体和小分子质量气体检测的 HP-PLOT Q 色谱柱。

采用不同分流比和不分流模式对样品进行测定 ,发现当进样体积为 1 mL 时 ,即使分流比为 1:1 ,呋喃的峰面积仍然很小 ,因此为了进一步提高分析方法的灵敏度 ,选择不分流模式进样。

2.4 线性范围及检出限

在上述条件下 ,以内标法定量 ,分别测定如“ 1.1 ”节所述的高、低浓度的工作曲线。当呋喃含量较低 ,即呋喃质量 *X* 在 10 ~ 70 ng 时 ,与峰面积 *Y* 有良好的线性关系 ,线性方程为 $Y = 1.19X + 9.58 \times 10^{-2}$,相关系数 $r^2 = 0.997$;当呋喃含量较高 ,即呋喃质量 *X* 在 50 ~ 400 ng 时 ,与峰面积 *Y* 有良好的线性关系 ,线性方程为 $Y = 2.00X + 1.95 \times 10^{-2}$,相关系数 $r^2 = 0.997$ 。用空白样品作为基质 ,根据信噪比得到方法的检出限 ($S/N \geq 3$) 为 3.8 ng/g ,定量限 ($S/N \geq 10$) 为 10.0 ng/g。

2.5 方法的回收率、准确度与重现性

分别取一定质量的奶粉、米粉、食泥、果汁样品在 100 ℃烘箱中烘烤 1 h ,使其中原有的呋喃和在高温过程中产生的少量呋喃充分挥发干净。将此高温处理后的样品作为空白 ,分别测定不同基底样品高低浓度的回收率 ,结果见表 1。不同基底样品高低浓度的加标回收率为 90.0% ~ 98.4%。平行测定 6 份样品 ,考察方法的精密度。呋喃含量的相对标准偏差均小于 10% ,符合方法的要求。

表 1 呋喃的回收率及测定精密度 (<i>n</i> = 6)					
Table 1 Precisions and recovery of furan (<i>n</i> = 6)					
Sample	Original/ ng	Added/ ng	Found/ ng	Recovery/ %	RSD/ %
Milk powder	0	40.0	36.5	91.3	8.6
		200.0	186.3	93.2	6.3
Rice flour	0	40.0	36.0	90.0	9.4
		200.0	183.7	91.8	7.1
Slop food	0	40.0	37.8	94.4	7.9
		200.0	194.4	97.2	6.7
Juice	0	40.0	37.1	92.8	8.2
		200.0	196.7	98.4	5.6

2.6 实际样品的测定

应用上述方法 ,对市售的 73 种婴幼儿食品进行

了检测 ,图 1 为某奶粉中呋喃测定的总离子流图 ,图 2 为其质谱图。对各种食品中呋喃含量的测定结果进行统计分析 ,结果如表 2 所示。由表 2 可见 ,北京地区销售的婴幼儿食品 ,除婴幼儿果汁外 ,其他食物均含有较高浓度的呋喃 ,配方奶粉、米粉和婴幼儿食泥相比没有显著性差异 ,由相对标准偏差可看出同一类食品呋喃含量相差很大。这说明不同品牌的食品、同一品牌的不同原料生产的食品中呋喃的含量差异很大 ,因此改变食品的生产工艺 ,建立各种婴幼儿食品呋喃的限量标准具有非常重要的意义。

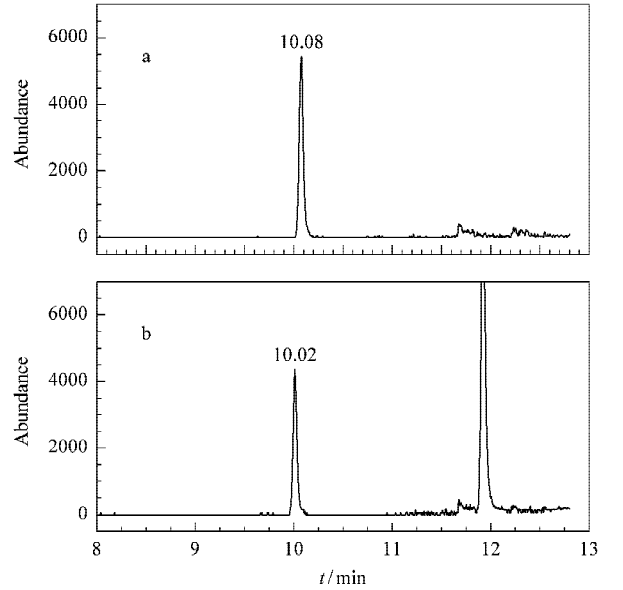


图 1 某奶粉中 (a)呋喃和 (b)D₄-呋喃测定的总离子流图
Fig. 1 Total ion current chromatograms of (a) furan and (b) D₄-furan in the milk powders

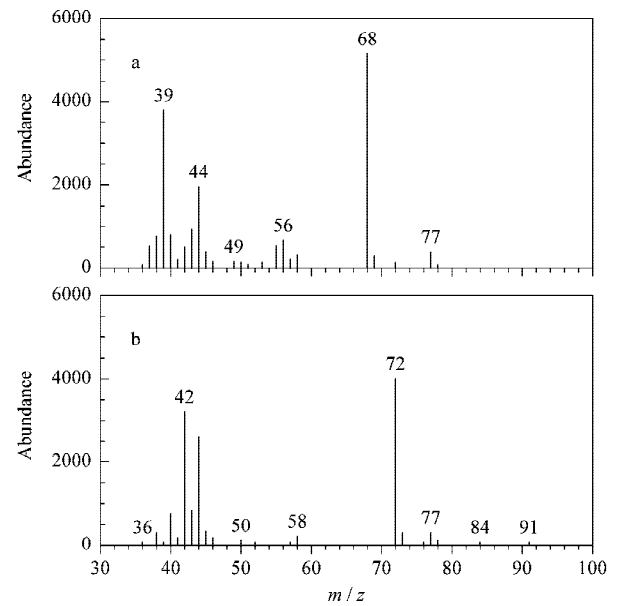


图 2 某奶粉中 (a)呋喃和 (b)D₄-呋喃测定的质谱图
Fig. 2 Mass spectra for determination of (a) furan and (b) D₄-furan in the milk powders

表 2 不同样品中呋喃的测定结果
Table 2 Determination results of furan in different samples

Name of sample	Amount of sample	Content of furan			
		mean value/(μg/kg)	relative standard deviation/%	maximum/(μg/kg)	minimum/(μg/kg)
Milk powders	30	17. 44	16. 25	74. 81	—
Rice flours	11	16. 41	14. 27	53. 93	—
Slop foods	19	25. 73	17. 19	81. 20	—
Juices	7	—	—	—	—

— : undetected.

参考文献：

[1] US Food and Drug Administration , Office of Plant and Dairy Foods. Exploratory data on furan in food. [2004-05-07]. <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/furandat.html>

[2] International Agency for Research on Cancer , WHO. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans , 1995 , 63 : 393

[3] Reinhard H , Sager F , Zimmermann H , et al. Mitt Lebensm Hyg , 2004 , 95 : 532

[4] Health Canada. Fact sheet : furan in foods. (2004-10-01). http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/securit/chem-chim/furan/index_e.html

[5] Forsyth D S , Becalski A , Casey V , et al. Furan : mechanisms of formation and levels in food. (2004-04-04). <http://www.fda.gov/ohrms/dockets/ac/04/slides/2004-4045s2-04-Forsyth.pdf>

[6] Determination of Furan in Alcoholic Beverages. [2007-05-01]. http://www.ttb.gov/ssd/furan_web_edition.pdf

[7] LCGC Europe. The Determination of Furan in Foods – Challenges and Solutions. [2007-10-01]. <http://www.lcgceurope.com/lcgceurope/Sample+Preparation/The-Determination-of-Furan-in-Foods-mdash-Challeng/ArticleStandard/Article/detail/466843?ref=25>

[8] Goldmann T , Perisset A , Scanlan F , et al. Analyst , 2005 , 130 : 878

[9] Bianchi F , Careri M , Mangia A , et al. J Chromatogr A , 2006 , 1102 : 268

[10] Chen J Q , Wang X C. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society (陈俊卿 , 王锡昌. 质谱学报) , 2005 , 26(1) : 49

书 讯

《样品前处理仪器与装置》

由中山大学李攻科教授等编著的《样品前处理仪器与装置》已于 2007 年 5 月由化学工业出版社出版。

本书是“分析仪器使用与维护丛书”的分册之一。书中全面系统地介绍了目前国际上各种先进的样品前处理技术,着重介绍了样品前处理装置及仪器的结构、原理、使用维护方法及应用领域等,同时阐述了各种样品前处理装置或仪器与各类分析仪器的联用技术。内容包括:固相萃取、固相微萃取、微波消解及微波辅助萃取、超临界流体萃取、加速溶剂萃取、膜分离、凝胶渗透色谱、热解吸、吹扫捕集、流动注射、薄层扫描、液相微萃取、高速逆流色谱等样品前处理仪器与装置及其应用。

本书力图反映样品前处理仪器与装置的基本原理、结构及国内外有关新成就、新技术,可供科研院所、大专院校、工矿企业、分析测试部门从事科学研究和分析测试的工作者参考,也可作为大专院校和科研院所相关专业师生的教学参考书。

“分析仪器使用与维护丛书”由中国仪器仪表学会分析仪器学会组织编写,丛书已出版的其他分册还有《分析仪器与仪器分析概论》、《高效液相色谱仪器系统》、《气相色谱仪器系统》、《离子色谱仪器》、《热分析仪器》、《傅里叶变换红外光谱仪》、《原子吸收光谱仪》、《紫外可见光光度计》、《物性分析仪器》等。

《样品前处理仪器与装置》采用 B5 开本,319 页,书号 978-7-122-00060-6,定价 45.00 元。

详情可登录化学工业出版社网站查询(www.cip.com.cn)。