第 32 卷 2004 年 12 月 | 分析化学 (FENXI HUAXUE) 研究报告 Chinese Journal of Analytical Chemistry | 第 12 期 1617～1620

气相色谱-质谱法测定食品中的甲醛

黄晓兰 黄 芳 林晓珊 吴惠勤*

(中国广州分析测试中心,广东省化学危害应急检测技术重点实验室,广州 510070)

摘 要 建立了用气相色谱-质谱-选择离子检测(GC-MS-SIM)测定食品中甲醛和次硫酸氢钠甲醛的新方法。改进了样品提取方法,考察了样品提取时间及衍生条件等因素的影响,确定最佳提取条件为超声波振荡 40 min,衍生条件为 2 g/L 的 2,4-二硝基苯肼(DNPH)作衍生剂避光反应 6 h;采用选择离子 *m/z* 79 和 *m/z* 210 进行 GC-MS 检测。结果表明,本法可消除复杂基体的干扰,简便快速,准确可靠,灵敏度高,相对标准偏差小于 7%;回收率在 88.4%～93.8%;检出限为 0.1 mg/kg。该方法已应用于面粉、面条、啤酒、饮料等各类食品中甲醛和次硫酸氢钠甲醛的测定。

关键词 甲醛,次硫酸氢钠甲醛,食品,气相色谱-质谱,选择离子检测

1 引 言

甲醛是细胞原浆毒物,对人体细胞功能损害较大。食品中甲醛进入人体后对肠道粘膜有刺激作用,可引起肺水肿,肝、肾充血及血管周围水肿,甚至可能致癌。甲醛还能降低人体内超氧化物歧化酶(SOD),使机体产生应激状态和脂质过氧化,从而引起组织细胞损伤和免疫功能下降,同时对记忆力、注意力、感知速度等神经行为功能也有一定程度的影响。

次硫酸氢钠甲醛俗称吊白块或雕白粉,分子式为 $NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2H_2O$,可释放出甲醛。甲醛和吊白块能改善食品的感观性状,具有漂白、防腐的作用。近年来不法商贩为获利,将吊白块或甲醛作为防腐剂加入饮料、米面制品、水发海产品等食品中[1,2]。国家卫生部已明令禁止将甲醛作为添加剂用于食品。因此在食品安全受到日益重视的今天,对食品中甲醛和次硫酸氢钠甲醛的监测具有重要意义。

目前甲醛测定最常用的方法是分光光度法[1～4]、GC[5～7]、LC[8～11]。分光光度法是测定甲醛的经典方法,也是环境中甲醛测定的标准方法,其优点是设备简单、快速方便,缺点是易受干扰,造成假阳性结果,准确度较差。GC 法由于甲醛分子太小,直接进 GC 分析时出峰太快,且在 FID 检测器无响应;LC 法也因甲醛极性太大而与溶剂峰同时流出,而且在紫外无吸收无法检测。因此食品中甲醛的测定一般先将甲醛衍生,再用 GC 或 LC 法进行测定[6～9],但仍因食品基体复杂而常受到干扰,也易造成假阳性结果。

本研究利用选择离子检测(SIM)进行 GC-MS 测定,消除了食品中复杂基体的干扰,提高了选择性和准确度,目前未见报道。同时,对样品提取方法作了改进,直接超声提取而无需将甲醛蒸馏出来,简化前处理过程,缩短分析时间,较已有方法简便快速,适应性广。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

6890/5973 气相色谱/质谱联用仪(美国安捷伦公司);AS 3120 超声波发生器(加拿大 Auto Science 公司)。甲醛标准溶液:取含量为 36%～38%的甲醛(分析纯,广州化学试剂厂),按文献[12]标定其准确浓度后,用水配制成 1 g/L 标准储备液,置于冰箱内可保存 3 个月,使用时再逐级稀释成所需浓度。衍生试剂:称取 2.0 g 2,4-二硝基苯肼(2,4-dinitrophenyldrazine,DNPH,分析纯,中国医药集团上海试剂公司),加 2 mol/L HCl 溶解定容至 1 L,配制成 2 g/L 的衍生试剂,置于棕色瓶中,此溶液可保存 3 个月。石油醚、盐酸等,分析纯(广州化学试剂厂);二次蒸馏水。

2.2 样品提取

2004-03-14 收稿;2004-07-21 接受
本文系广东省科技重点攻关资助项目(No. 2003B21305)

啤酒、饮料等液体样品,直接取样进行衍生;米面等固体样品,经粉碎后,称取 5.0 g(精确至 0.1 mg),加水溶解定容至 50 mL,密封。超声波振荡提取 40 min,离心取上清液备用。

2.3 衍生

取 20 mL 液体样品或固体样品提取液,加 2 mL DNPH 衍生试剂,混合均匀,避光衍生 6 h。标准溶液与样品同时进行衍生。衍生产物 2,4-二硝基苯腙用石油醚萃取 3 次,每次 10 mL,合并萃取液于 60 ℃水浴浓缩后,移入 5 mL 容量瓶,定容至刻度。

2.4 GC-MS 测定

2.4.1 GC 条件 色谱柱:SE-30(15 m ×0.2 mm ×0.33 μm)弹性石英毛细管柱,160 ℃$\xrightarrow{10\ ℃/min}$240 ℃(5 min)。载气 He,柱前压 40 kPa,分流比 10∶1,溶剂延迟 2 min,进样量 1 μL。

2.4.2 MS 条件 EI 离子源,电子能量 70 eV,四极杆温度 150 ℃,离子源温度 230 ℃,电子倍增器电压 2300 V,GC-MS 接口温度 280 ℃,选择离子检测(SIM) *m/z* 79、210。甲醛标样衍生物的气相色谱-质谱总离子流图见图 1。

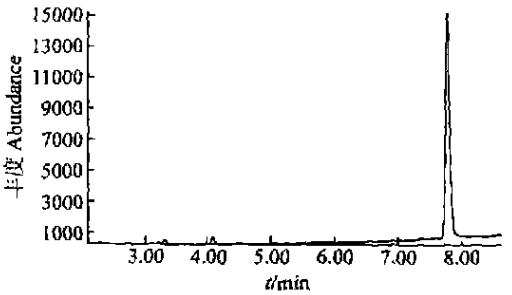

图 1 甲醛衍生物的气相色谱-质谱总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatography of standard formaldehyde derivation

3 结果与讨论

3.1 样品提取方法的选择

3.1.1 液体样品的预处理 文献[6～8,10]多采用蒸馏出样品中的甲醛后以水或 DNPH 溶液吸收的方法,装置复杂,操作繁琐费时,且回收率较低。本实验采用的 GC-MS 选择离子检测法避免了样品基体杂质的干扰,故对液体样品可直接取样衍生,大大缩短了分析时间,提高了效率,且准确度高,回收率高达 98 %～102 %。

3.1.2 固体样品的预处理 对固体样品,曾反复用加热的方法进行提取[7,9],结果重复性差,回收率很低,有时仅为 20 %～30 %,这可能是加热过程中甲醛挥发损失所致。改用超声波提取后,效果很好。考察了超声波提取时间对提取效果的影响,结果见表 1。由表 1 可见,从 10～40 min,甲醛衍生物的峰面积随着超声波提取时间的增加而增大,超过40 min 后反而略有下降,这可能是因为时间过长甲醛挥发损失的缘故。因此确定超声波提取时间为 40 min。

表 1 超声波提取时间的影响

Table 1 Effect of the ultrasonic extraction time

提取时间 Extracted time (min)	10	20	30	40	50	60
峰面积 Area	924	1086	1197	1320	1213	1240

3.2 衍生条件的优化

3.2.1 衍生剂用量的影响 衍生剂 DNPH 用量过大会吸附于色谱柱上,对色谱柱造成损伤;DNPH 用量过小将导致甲醛衍生不完全。实验了 DNPH 用量为 1、2、3、4、5 mL 对测定结果的影响,结果表明,DNPH 用量在 1.0～5.0 mL 范围内测定结果基本不变。为保证衍生反应进行完全,实验选定 DNPH 用量为 2 mL。

3.2.2 衍生时间的影响 甲醛与 2,4-二硝基苯肼的衍生反应速度较慢,衍生时间对测定结果影响很大。考察了衍生时间从 0、1、2、4、6、14 h 对测定结果的影响。结果表明,甲醛衍生物的峰面积随着衍生时间的增加而增大,6 h 后趋于稳定,实验选择衍生时间为 6 h。

3.3 测定方法及检测离子的选择

由于食品基体复杂,用 GC 或 HPLC 法测定干扰较大,容易产生假阳性结果。通常需过层析柱再洗脱净化,操作繁琐,回收率较低。故选用 GC-MS 选择离子检测方式(SIM),可消除杂质的干扰,避免产生假阳性,选择性明显提高,灵敏度也比全扫描模式提高两个数量级。衍生产物 2,4-二硝基苯腙的质谱图见图 2。从图 2 可见,2,4-二硝基苯腙的碎片离子丰度最大的峰为 *m/z* 63,其次为 *m/z* 79,分子离子峰为 *m/z* 210。依据选择离子的原则,应尽量选择质荷比在高端的离子,以减少干扰;同时应选择丰度较

大的离子,以提高灵敏度。综合考虑以上两个因素,选择 *m/z* 79 和 *m/z* 210 为检测离子,完全消除了杂质峰的干扰,保证了测定的准确性和灵敏度。

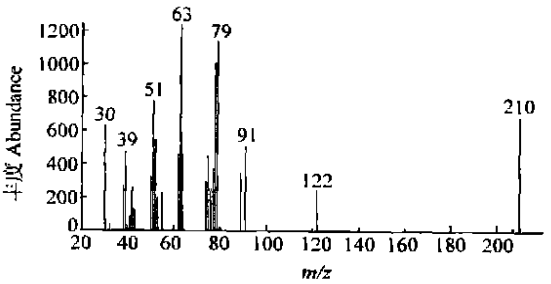

图 2　2,4-二硝基苯腙的质谱图

Fig. 2　Mass spectra of 2,4-dinitrophenyldrazone

3.4　线性范围、线性方程与检出限

取甲醛标准储备液逐级稀释成 0.2、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、50.0 mg/L 的系列标准溶液,进行 GC-MS-SIM 分析。以峰面积(*A*)和浓度(*ρ*)作定量工作曲线,线性方程为 $A = -848.6 + 1.148 \times 10^5 \rho$,相关系数为 0.9996,在 0.2～50 mg/L 浓度范围内线性关系良好。最低检测浓度为 0.1 mg/L (*S/N* = 3),以取样量 5.0 g 计,本法对样品的检出限为 0.1 mg/kg。通常,甲醛或吊白块作为食品添加剂在食品中的加入量远高于 10 mg/kg才有防腐的效果,国家规定啤酒中甲醛的含量不得超过 2 mg/L,故此本方法检出限完全满足食品分析的要求。

3.5　方法的精密度和回收率

取 10 mg/L 甲醛标准溶液 20 mL 各 6 份,按实验方法衍生、萃取、上机测定,考察方法的精密度,得到其相对标准偏差为 1.68 %。表明本法具有良好的重复性。

取 3 个面条样品,分别加入 40、80、160 μg/g 3 种不同含量的吊白块,按实验方法测定样品回收率,每个样品平行测定 3 次,结果见表 2。由表 2 可见,样品回收率在 88.4 %～93.8 %之间,相对标准偏差在 3.1 %～6.9 %之间。

表 2　米面制品样中甲醛测定的回收率(*n* = 3)

Table 2　Recovery and precision for the determination of formaldehyde in food samples (*n* = 3)

样品编号 Sample No.	样品质量 Sample mass (g)	原含量 Original (mg/L)	加入量 Added (mg/L)	测得量 Found (mg/L)	回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)
1	2.5721	16.6	40	50.4, 52.9, 55.6	90.9	3.6
2	2.5582	19.4	80	90.5, 96.7, 94.2	93.8	3.1
3	2.6496	71.4	160	206.8, 220.5, 211.2	88.4	6.9

References

1　Jin Micong(金米聪). *Chinese Journal of Public Health* (中国公共卫生), **2003**, 19(1): 101～102

2　Hu Minyu(胡敏予), Zhou Guangyu(周光宇), Zhang Jinfu(张劲夫). *China Journal of Modern Medicine* (中国现代医学杂志), **2002**, 12(22): 20～22

3　Zhan Xinqi(詹心琪), Lin Guofa(林国发). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2002**, 30(11): 1403

4　Tian Linqin(田林芹), Zhang Aimei(张爱梅). *Journal of Instrumental Analysis* (分析测试学报), **2003**, 22(5): 107～109

5　Sui Xueyan(隋雪燕), Li Xuemei(李雪梅), Zhang Zongyan(张宗雁), Song Yuan(宋　元), Chen Lei(陈　磊), Chen Hongzhi(陈宏志). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2002**, 30(11): 1333～1336

6　Shen Lu(沈　戮). *Food Science* (食品科学), **1999**, 20(8): 54～55

7　Huang Weixiong(黄伟雄). *Chinese Journal of Health Laboratory Technology* (中国卫生检验杂志), **1999**, 9(2): 106～107

8　Peng Kehuai(彭科怀), Wu Hong(伍　红). *Journal of Southwest Institute for Nationalities* (西南民族学院学报,自然科学版), **2000**, 26(2): 159～162

9　Jones S B, Terry C M. *Anal Chem.*, **1999**, 71: 4030～4033

10　Kaminski J, Atwal A, Mahadevan D. *J. Liquid Chromatogr.*, **1993**, 16(5): 521～526

11　Chen Huanwen(陈焕文), Zheng Jian(郑　健), Li Ming(李　明), Song Qingyu(宋庆宇), Liu Chang(刘　畅), Yu Aimin(于爱民), Jin Qinhan(金钦汉). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2004**, 32(7): 969～972

12　Yang Huifen(杨惠芬), Li Mingyuan(李明元), Shen Wen(沈　文). *Handbook of Physical Testing and Chemical Analysis on Food and Health* (食品卫生理化检验标准手册). Beijing(北京): Standards Press of China (中国标准出版社), **1998**: 612～613

Determination of Formaldehyde in Food by Gas Chromatography-Mass Spectrometry-Selected Ion Montior

Huang Xiaolan, Huang Fang, Lin Xiaoshan, Wu Huiqin *

(Guangdong Key Laboratory of Chemical Emergency Test, China National Analysis Center, Guangzhou 510070)

Abstract Formaldehyde in food was determined by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitor (GC-MS-SIM). The conditions of extraction and derivation were optimized. Formaldehyde was extracted for 40 min with ultrasonic wave and reacted for 6 h with 2,4-dinitrophenyldrazine (DNPH) to form hydrazone, then hydrazone was determined by GC-MS-SIM. The selected ions of 2,4-dinitrophenyldrazone were *m/z* 210 and *m/z* 79. The method could avoid the disturance of impurity in food, and was proved to be accurate and reliable. The recovery was in the range of 88.4 %～93.8 % and the RSD was less than 7 %, the limit of determination was 0.1 mg/kg. The method has been applied to the determination of formaldehyde in food.

Keywords Formaldehyde, $NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2H_2O$, food, gas chromatography-mass spectrum, selected ion monitor

(Received 14 March 2004; accepted 21 July 2004)

第八届全国发光分析和动力学分析学术研讨会

(第一轮通知)

由中国化学会主办,山西大学和山西省化学会联合承办的“第八届全国发光分析和动力学分析学术研讨会”,将于2005年7月15～19日在山西太原举行。

会议主题:发光分析与生命、健康和环境。

征文范围:会议将涉及发光分析和动力学分析理论、仪器和应用的各个方面,主要包括以下内容:

(1)荧光分析,磷光光谱,生物发光,超微弱生物发光和电致发光,共振光散射技术,动力学分析新方法;(2)发光材料和新发光试剂的合成及应用研究,卟啉及金属卟啉光化学与光物理;(3)发光检测器,流动注射,色谱,高效毛细管电泳,芯片和微全分析等;(4)发光标记,免疫分析,成像技术,单细胞分析与单分子检测;(5)仪器技术与光学传感器;(6)计算机技术及化学计量学在发光分析和动力学分析中的应用研究;(7)以上各领域的综述性报告。

征文要求:论文摘要A4纸1版。请用中文word软件录入,版芯规格245 mm×165 mm。文题(三号黑体居中)、作者(四号仿宋居中)、作者单位(小四号宋体居中,含城市名称、邮编和E-mail地址,用逗号分开)、研究的意义与结果(五号宋体)、关键词和主要参考文献(自版芯左起)。图、表和照片的图注、表头一律用英文。稿件以E-mail(附件)形式、并同时以常规邮件发送。

截稿日期:2005年3月30日。来稿请附单位介绍信,注明论文联系人及电话、传真和电子信箱。注明“发光分析会议征文”。

2005年4月30前发出第二轮通知,通知对论文的处理意见。为了便于检索,扩大会议交流的范围和加强学术影响,除了编排常规论文摘要集外,所有论文摘要将在中国化学会网页登载。

会议召开的具体时间和相关事宜,将在第二轮通知中公告。

地址:山西大学化学化工学院 山西省太原市坞城路36号 030006

会议征文联系人:王英特 博士 **电话**:0351-7010319(O) 0351-7018842(O) **电子信箱**:wjjin@sxu.edu.cn