

# GCMS 测定水发食品中的甲醛

甲醛常用作防腐剂,它是一种原生质毒物,接触后即发生皮肤和粘膜强烈刺激作用,对人体细胞功能损害较大,可引起肺水肿,肝、肾充血及血管周围水肿,甚至可能致癌。

目前测定甲醛的经典方法是分光光度法,该法简单、快速,但易受酚、SO<sub>2</sub>和其它醛、胺的干扰,容易造成假阳性。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,但仍因食品基体复杂而常受到干扰,也易造成假阳性结果。

采用选择性离子检测(SIM)对水发食品中甲醛进行GCMS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。

## ■ 仪器与试剂

GCMS-QP2010气相色谱/质谱联用仪(日本岛津公司),超声波发生器。甲醛标准溶液:取含量为36%~38%的甲醛(A.R),标定其准确浓度后,用水配制成1g/L标准储备液,置于冰箱

内保存,使用时再逐级稀释成所需浓度。衍生试剂:称取1.0g 2,4-二硝基苯肼于500mL容量瓶中,加120mL浓HCl,稀释到刻度,配制成2g/L的衍生试剂。二氯甲烷、盐酸均为分析纯。

## ■ 样品提取

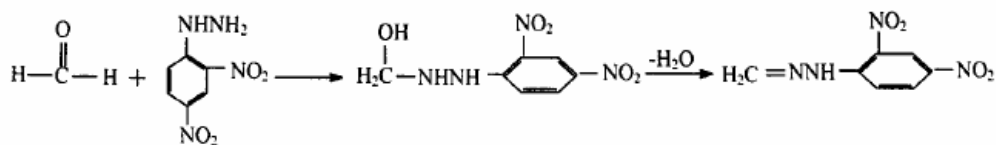
122样品,经粉碎后,称取5.0g(精确至0.001mg),加水溶解定容至50mL,密封。超声波

振荡提取2min,离心取上清液备用。

## ■ 衍生

2,4-二硝基苯肼作甲醛的捕集剂,可与甲醛反应,脱去一分子水,形成2,4-二硝基苯腙,此

反应是不可逆的,反应式如下:



取20mL提取液,加2mL DNPH 衍生试剂,混合均匀,避光衍生6h。标准溶液与样品同时进

行衍生。衍生产物2,4-二硝基苯腙用二氯甲烷2mL萃取。

## ■ GCMS 测定

**GC条件** 色谱柱: DB-5 (30m × 0.25mm × 0.33μm) 弹性石英毛细管柱,柱温180℃以10℃/min至240℃(10min)。载气He,柱前压100kPa,分流比10:1,进样量0.6μL。

**MS条件** EI 离子源,电子能量70 eV,离子源温度200℃,GCMS接口温度250℃,电子倍增器电压1.02kV,选择离子检测(SIM) m/z 79、210。

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GCMS 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2,4-二硝基苯胺的质谱图见图1。从图1可见,2,4-二硝基苯胺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/z79 和m/z210 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。

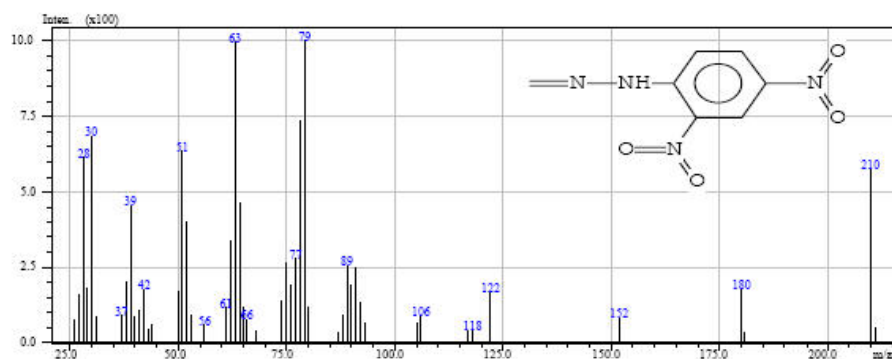


图1 2,4-二硝基苯胺的质谱图

## ■ 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、0.5、1.0、2.0、5.0、10、25、50mg/L 的系列标准溶液,进行GCMS-SIM分析。以峰面积(A) 和浓度(c) 作定量工作曲线,线性方程为  $A = 678.6 + 13.68C$ , 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0.1mg/L (S/N =3),以取样量5.0g 计,本法对样品的检出限为0.1mg/kg。通常,甲醛或吊白块作为食品添加剂,其加入量远高于10mg/kg 才有防腐的效果,故此本方法检出限完全满足食品分析的要求。

## ■ 方法的精密度和回收率

取5mg/L 甲醛标准溶液20mL 各6 份,按实验方法衍生、萃取、上机测定,考察方法的精密密度,得到其相对标准偏差为1.58%。表明本法具有良好的重复性。

加入20、40、60mg/L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1。由表1可见,样品回收率在92.5%~101.2%之间,相对标准偏差在3.0%~4.0%之间。

准确称取不同批号水发虾仁样品5g,分别

表1 水发虾仁中甲醛测定的回收率 (n=3)

样品编号	样品量 g	原含量 mg/L	加入量 mg/L	测得量 mg/L	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
1	5.0125	15.8	20	34.3	92.5	3.0
2	5.0352	2.06	40	62.1	101.2	3.2
3	5.1025	17.6	40	56.5	97.2	4.0

注:数据出自烟台大学分析中心