

GPC-GC-MS/MS 法测定婴幼儿保健品中 香兰素等添加剂含量

GCMS-156

摘要：建立了在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪 GPC-GC-MS/MS 测定婴幼儿保健品中香兰素等添加剂含量的分析方法。在 0.1~10 mg/L 浓度范围内，待测组分的相关系数均在 0.9998 以上。对 0.1 mg/L 的标准溶液连续 5 针进样，峰面积的 RSD% 均小于 10%。在 1.5 mg/kg 加标浓度下，香兰素和乙基香兰素的加标回收率为 110.1% 和 111.6%，完全满足日常检测对婴幼儿保健中的香兰素和乙基香兰素等添加剂分析检测的要求。

关键词：GPC-GC-MS/MS 保健品 香兰素和乙基香兰素

香兰素 (Vanillin)，又名香草醛，为一种广泛使用的可食用香料，可在香荚兰的种子中找到，也可以人工合成，有浓烈奶香气息。广泛运用在各种需要增加奶香气息的调香食品中。据欧盟专家委员会 2000 年 2 月 24 日报导，大剂量可导致头痛、恶心、呕吐、呼吸困难，甚至损伤肝、肾等。

GB2760-2011 中关于添加量的规定：较大婴儿和幼儿配方食品中可以使用香兰素、乙基香兰素。最大使用量分别为 5 mg/100 mL、5 mg/100 mL，其中 100 mL 以即食食品计，生产企业应按照冲调比例折算成配方食品中的使用量；婴幼儿谷类辅助食品中可以使用香兰素，最大使用量为 7 mg/100 g，其中 100 g 以即食食品计，

生产企业应按照冲调比例折算成谷类食品中的使用量；凡使用范围涵盖 0 至 6 个月婴幼儿配方食品不得添加任何食用香料。虽然规定限值，但国标中没有规定香兰素的检测方法。

婴幼儿保健品中因含有大量的生物大分子和脂类等成分，在分析时，需要复杂的净化过程。本文采用在线凝胶色谱对保健品样品进行净化，有效地简化样品前处理过程。同时结合 GC-MS/MS 的 MRM 采集方式，减少基质干扰对香兰素测定的影响，同时也降低了检出限，为婴幼儿保健品中香兰素等添加剂检测提供了一种简单、快速、可靠的分析方法。

实验部分

1.1 仪器

岛津在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪 (GPC-GC-MS/MS)

1.2 分析条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200(2.1 mm × 150 mm)

流动相：丙酮 / 环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1 mL/min

柱温：40℃

进样量：10 μL

GC-MS/MS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5 m × 0.53 mm

预柱：Rtx-5 MS, 5 m × 0.25 mm × 0.25 μm

分析柱：Rtx-5 MS, 25 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序：82℃ (5 min)_15℃ /min_200℃ (0 min)_

20℃ /min_280 (1.13 min)

PTV 进样口温度程序：120℃ (5 min)_100℃ /min_280℃ (11.5 min)

进样口压力程序：120 kPa(0 min)_100 kPa/min_

180 kPa(4.4 min)_(-49.8 kPa/min)_120 kPa (11.8 min)

隔垫吹扫程序：5.0 mL/min_(-10 mL/min)_

0 mL/min(6 min)_10 mL/min_5 mL/min (11 min)

不分流进样时间：7 min；

溶剂切割时间：9 min

接口温度：280℃；离子源温度：230℃

采集方式：MRM，采集条件见表 1

1.3 样品制备

样品前处理见图 1 所示。

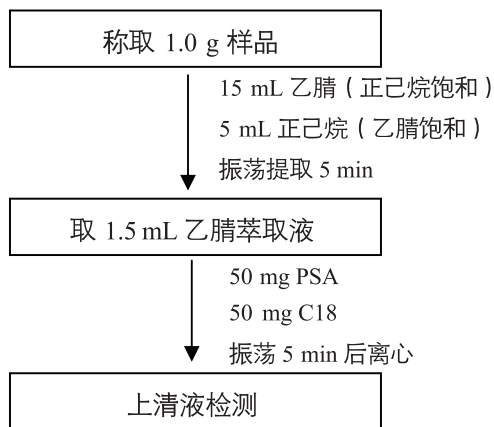


图 1.样品前处理流程图

结果讨论

2.1 标准样品谱图

标准样品的 MRM 图如图 2 所示。

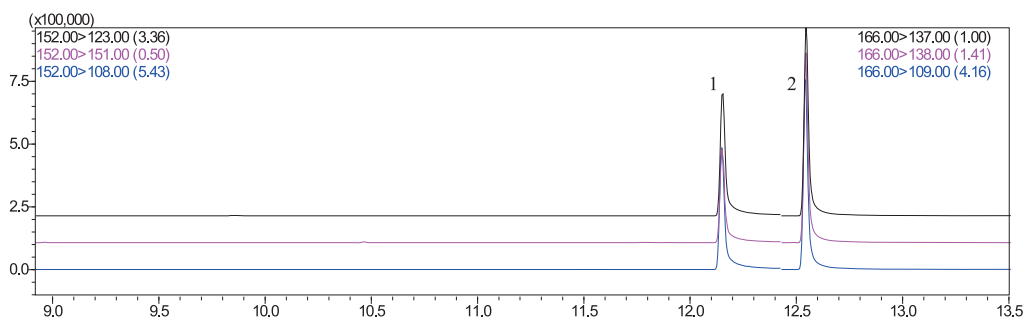


图 2 标准样品的 MRM 图(1 mg/L)

表 1.香兰素组分保留时间及 MRM 参数

| No. | 保留时间 (min) | 中英文名称 | CAS | 定量离子 (CE) | 定性离子 | 定性离子 |
|-----|---------------|-----------------------|----------|--------------|------------|-------------|
| 1 | 12.158 | 香兰素(Vanillin) | 121-33-5 | 152>123(16) | 152>151(8) | 152>108(25) |
| 2 | 12.550 | 乙基香兰素(Ethyl Vanillin) | 121-32-4 | 166>137(15) | 166>138(5) | 166>109(25) |

2.2 标准曲线及重现性

使用丙酮 / 环己烷 (3/7, V/V) 配制农药混合标准系列, 浓度分别为 0.1、1、2.5、5、10 mg/L。香兰素和乙基香兰素的标准曲线相关系数均在 0.9998 以上, 标准曲线如图 3 所示。峰面积的重现性以 0.1 mg/L 的标准样品连续进样 5 次, 计算其相对标准偏差 (RSD)。以 0.1 mg/L 标样为基础, 以 3 倍信噪比计算各农药组分最低检出限, 结果见表 2。

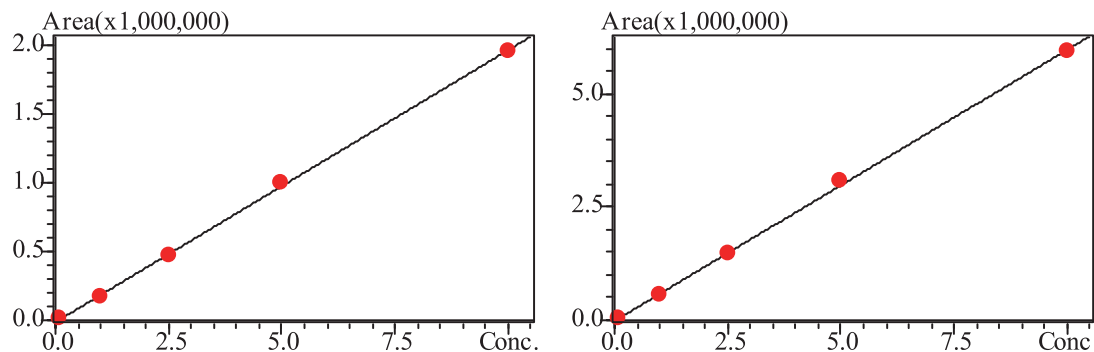


图 3.香兰素和乙基香兰素的标准曲线

表 2. 各物质标准曲线相关系数、峰面积 RSD% (n=5) 及最低检出限

| No. | 化合物名称 | 相关系数 | RSD% | 检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) |
|-----|-------|--------|------|---------------------------------|
| 1 | 香兰素 | 0.9998 | 7.8 | 1 |
| 2 | 乙基香兰素 | 0.9998 | 4.0 | 1 |

2.3 回收率测试

在样品中加入混标, 添加浓度为 1.5 mg/kg, 按照上述前处理步骤进行样品前处理, 测得香兰素和乙基香兰素的加标后浓度分别 1.78 mg/kg 和 1.783 mg/kg, 计算回收率分别为 110.1% 和 111.6%。

2.4 实际样品的检测

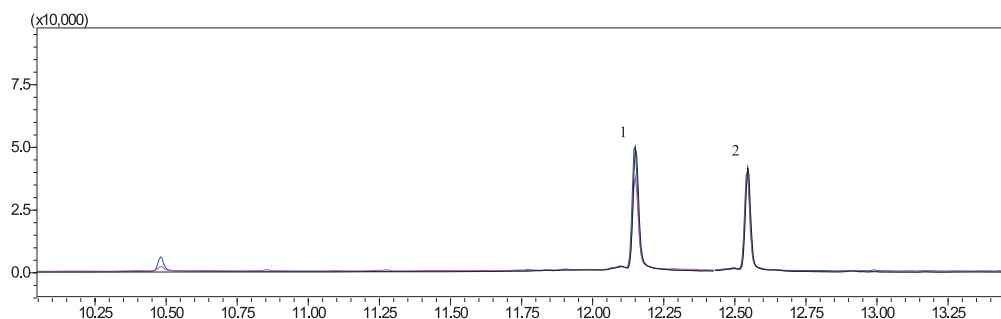


图 4. 实际样品谱图(a 香兰素 b 乙基香兰素)

表 3. 实际样品的检出量

| 序号 | 名称 | 保留时间(min) | 检测值(mg/L) |
|----|-------|-----------|-----------|
| 1 | 香兰素 | 12.158 | 0.129 |
| 2 | 乙基香兰素 | 12.550 | 0.109 |

结论

使用岛津在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪 (GPC-GC-MS/MS) 对婴幼儿食品中的香兰素和乙基香兰素进行定性定量分析。该方法前处理操作简单, 重复性好, 灵敏度高。在 0.1~10 mg/L 浓度范围内, 待测组分的相关系数均在 0.9998 以上。对 0.1 mg/L 的标准溶液连续 5 针进样, 峰面积的 RSD% 均小于 10%。在 1.5 mg/kg 加标浓度下, 香兰素和乙基香兰素的加标回收率为 110.1% 和 111.6%, 完全满足日常的香兰素和乙基香兰素分析检测要求。实验表明, 结合在线凝胶色谱和串联质谱的检测方法能够有效地简化样品前处理过程, 同时消除基质干扰, 提高分析的选择性和灵敏度。