

# 顶空 -GCMS 法测定咖啡中呋喃及甲基呋喃类化合物含量

## GCMS-277

**摘要：**本文建立了气相色谱质谱联用仪（GCMS-QP2020）同时测定咖啡中 4 种呋喃及甲基呋喃类化合物含量的标准加入定量方法。结果表明：在 10~200  $\mu\text{g/L}$  的范围内，各组分线性相关系数均在 0.999 以上。4 种目标物的最低检出限（LOD）均小于 0.12  $\mu\text{g/L}$ 。基于内标法估算的咖啡中目标物浓度，制备咖啡基质条件下标准加入法工作曲线，各组分基质工作曲线线性相关系数均大于 0.999，此方法可为咖啡中呋喃及甲基呋喃类化合物的准确测定提供参考。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 呋喃 咖啡

乳呋喃，是一种容易在热加工食品中产生的化合物，具有细胞毒性，在人体中对肝、肾损害严重，动物实验数据表明，高含量的呋喃具有强烈的致癌作用。国际癌症研究机构（IARC）已将呋喃归类为 2B 组致癌物。2004 年，美国食品药品监督管理局（FDA）宣布在多个热加工食品中检出呋喃；欧盟食品安全局（EFSA）也在 11 大类食品中检出呋喃，其中，咖啡的呋喃检出量较高。

目前，食品中呋喃类化合物的检测方法主要有顶空 - 气相色谱质谱联用法（HS-GCMS）和固相微萃取 - 气相色谱质谱联用法（SPME-GCMS），其中 HS-GCMS 法

是 FDA 测定食品中呋喃含量的指定方法。

本文参考 FDA 测定呋喃类化合物方法，建立了岛津 GCMS-QP2020 结合 AOC-6000 顶空进样模式测定咖啡中 4 种呋喃和甲基呋喃类化合物含量的标准加入定量法。首先使用不含有基质的标准溶液，对咖啡中呋喃及甲基呋喃类化合物含量进行估算，根据估算浓度向咖啡基质中添加标样，并制作标准加入法工作曲线，依据标准加入法工作曲线的斜率和截距准确计算咖啡样品中目标物的含量。此方法特点是实际样品标准加入法实现基质匹配，测定结果更加准确可靠，可为咖啡中呋喃及甲基呋喃类化合物的测定提供参考。

## 实验部分

### 1.1 仪器

AOC-6000 自动进样器

气相色谱质谱联用仪（GCMS-QP2020）

### 1.2 分析条件

AOC-6000 条件：

平衡温度：60°C

进样针温度：80°C

平衡时间：30 min

GCMS 条件：

色谱柱：HP-Plot Q, 15 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  20  $\mu\text{m}$

进样口温度：200°C

柱温程序：60°C (1 min)  $_10^\circ\text{C}/\text{min}_230^\circ\text{C}$   
(2 min)

进样方式：分流进样，分流比：5:1

柱流量：2.0 mL/min

进样体积：2 mL

吹扫气洗针时间：1 min

溶剂延迟时间：5 min

检测器电压：调谐电压 +0.2 kV

离子源温度：200°C

接口温度：250°C

采集方式：SIM，见表 1

### 1.3 样品前处理

准确称取 5 g 咖啡样品（精确至 0.001 g），加至 20 mL 顶空瓶中，并加入 10 mL 20% 的氯化钠溶液解样品，然后加入 10  $\mu$ L 浓度为 10  $\mu$ g/mL 的内标混合溶液，并压紧顶空瓶盖，混合均匀，供 GCMS 分析。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 呋喃及甲基呋喃类化合物标准样品的 TIC 图

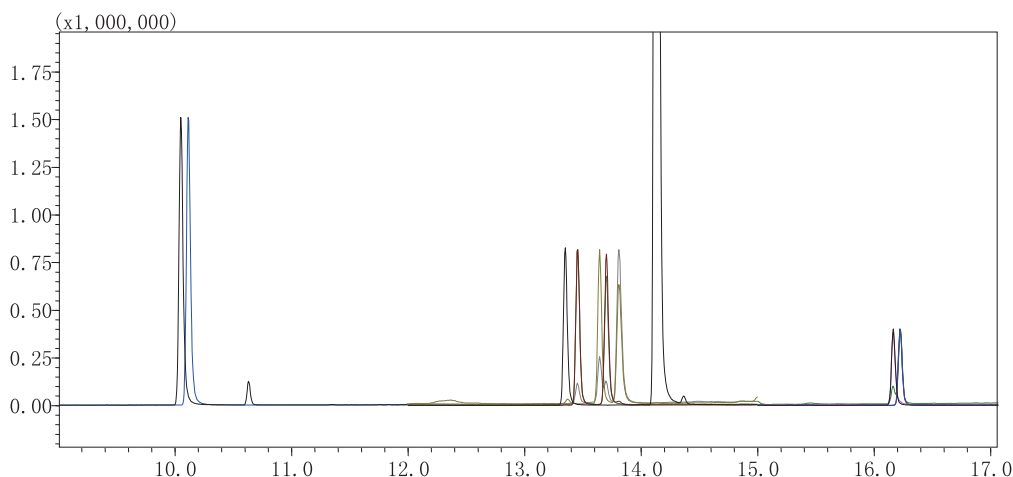


图1 呋喃及甲基呋喃类化合物TIC图 (100  $\mu$ g/L)

表1 呋喃及甲基呋喃类化合物信息表

No.	化合物名称	CAS 号	英文名称	保留时间(min)	定量离子	定性离子
1	d4-呋喃	6142-90-1	d4-funan	10.041	72	42
2	呋喃	110-00-9	funan	10.100	68	39
3	d6-2-甲基呋喃	-	d6-2-methylfunan	13.343	88	86,58
4	2-甲基呋喃	534-22-5	2-methylfunan	13.444	82	53,81
5	d3-3-甲基呋喃	-	d3-3-methylfunan	13.637	85	83
6	3-甲基呋喃	930-27-8	3-methylfunan	13.692	82	81
7	d3-2,5-二甲基呋喃	-	d3-2,5-dimethylfunan	16.157	99	98
8	2,5-二甲基呋喃	625-86-5	2,5-dimethylfunan	16.212	96	95

### 2.1 标准曲线与质量色谱图

用 20% 的氯化钠溶液配置浓度为 10、20、40、100、200  $\mu$ g/L 的 4 种呋喃及甲基呋喃类化合物混合标准溶液，移取 10 mL 至 20 mL 顶空瓶中，使用 AOC-6000 的顶空进样模式进样，以 4 种目标组分与对应内标物的浓度比为横坐标，目标组分与内标物的峰面积比为纵坐标，绘制标准曲线，4 种目标化合物标准曲线及质量色谱图如图 2 和图 3 所示；目标组分的标准曲线线性相关系数、检出限见表 2。

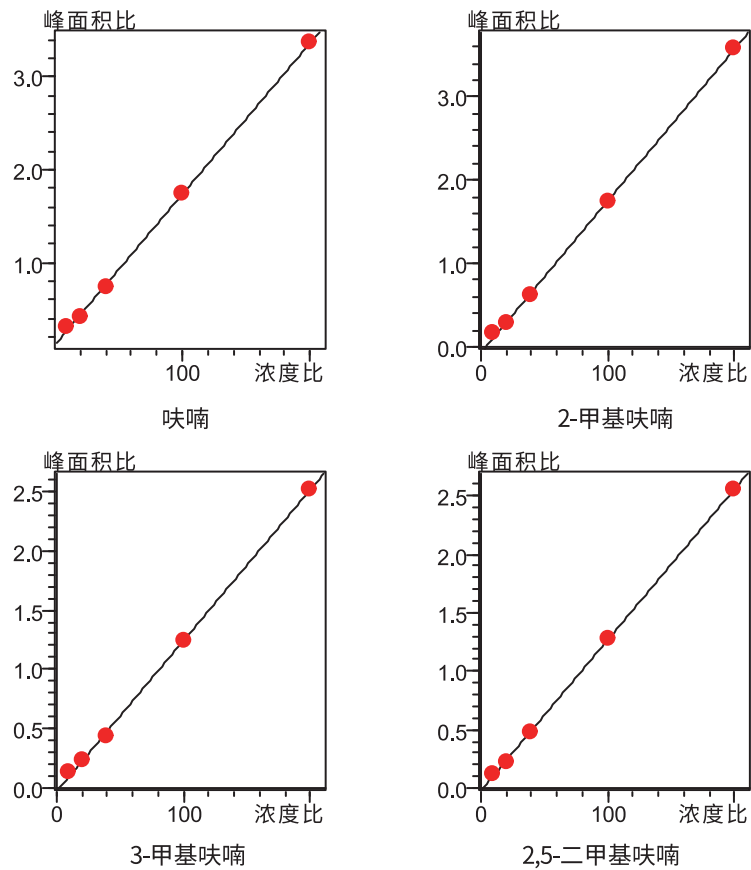


图2 咖啡因及甲基咖啡因类化合物标准曲线

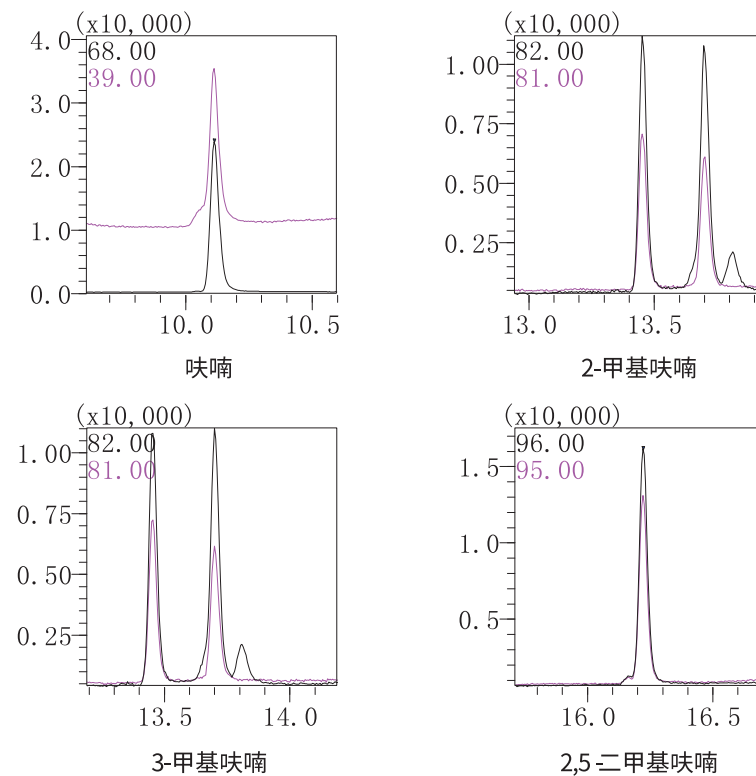


图3 咖啡因及甲基咖啡因类化合物质量色谱图 (10 µg/L)

表2 呋喃和甲基呋喃类化合物标准曲线线性相关系数、检出限及重复性

编号	化合物名称	相关系数 r	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	峰面积比 RSD (%, n=6)
1	呋喃	0.9997	0.072	1.87
2	2-甲基呋喃	0.9995	0.12	3.45
3	3-甲基呋喃	0.9991	0.09	2.92
4	2,5-二甲基呋喃	0.9992	0.048	3.46

### 2.3 重复性实验

4 种呋喃及甲基呋喃类化合物标准混合溶液（浓度为  $10 \mu\text{g/L}$ ）连续进样 6 次，考察目标组分与内标峰面积比重复性，测定结果见表 2 中峰面积比 RSD%。

### 2.4 咖啡基质标准加入法工作曲线

参照 FDA 食品中呋喃检测方法，使用 2.2 标准曲线估算咖啡样品中呋喃及甲基呋喃类化合物含量。咖啡中目标物浓度估算值假定为  $X \text{ ng}$ ，则参照表 3 的目标物加入量向咖啡中添加标样，并制作标准加入法工作曲线，根据标准加入法工作曲线的斜率和截距计算咖啡样品中目标物的含量。

准备 7 个 20 mL 顶空瓶，称取 5 g（精确至 0.001 g）咖啡样品，加入 10 mL 20% 氯化钠溶液溶解样品，并加入  $10 \mu\text{L}$  浓度为  $10 \mu\text{g/mL}$  的内标混合溶液，并向 7 个顶空瓶中添加标准样品后，压紧顶空瓶瓶盖，混合均匀后，供 GCMS 分析。绘制咖啡基质标准加入法工作曲线，咖啡样品的 TIC 图见图 4，标准加入法工作曲线方程及线性相关系数如表 4。

表3 咖啡中4种目标物标准样品及内标物加入量

No.	目标物加入量 (ng)	内标物加入量 (ng)
1	0	100
2	0	100
3	0	100
4	0.5X	100
5	0.5X	100
6	X	100
7	2X	100

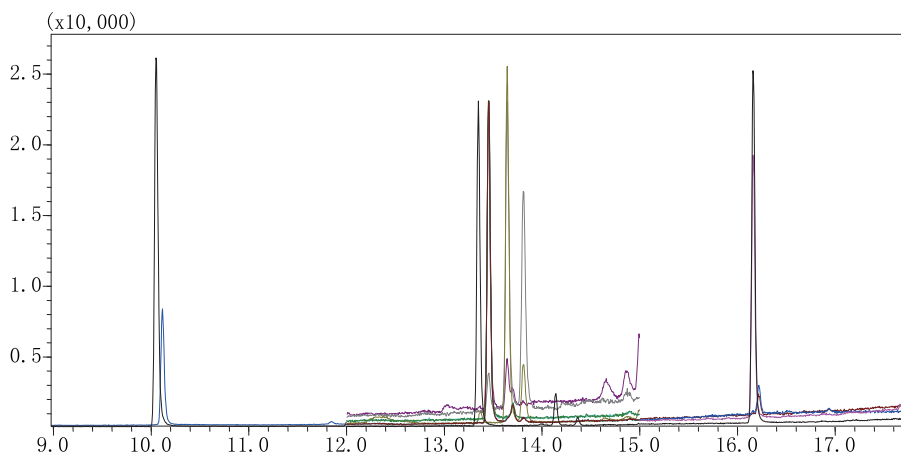


图4 咖啡样品TIC图

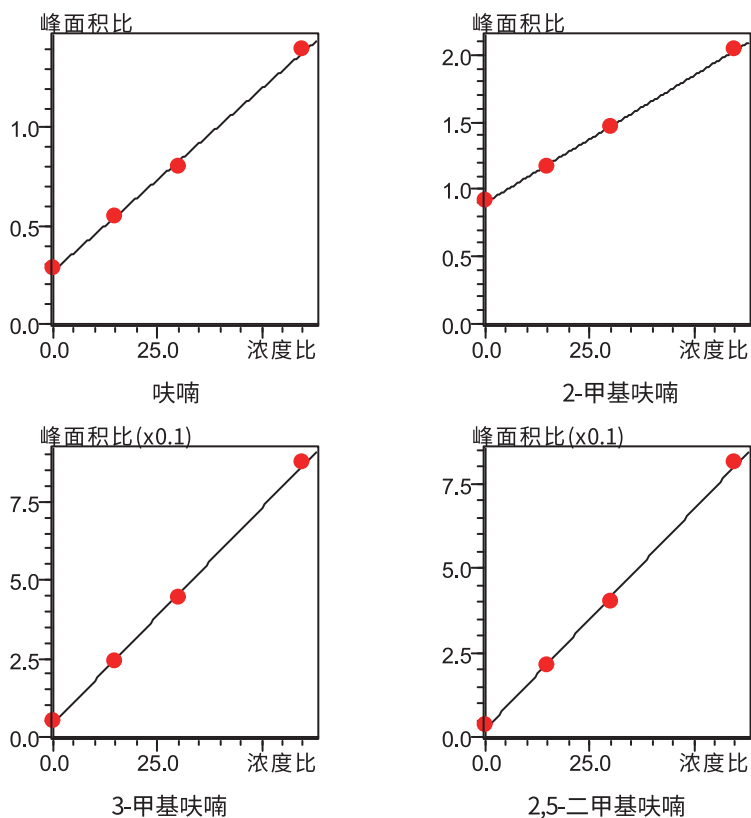


图5 咖啡基质中呋喃及甲基呋喃类化合物标准加入法工作曲线

表4 呋喃和甲基呋喃类化合物标准加入法曲线方程及线性相关系数

编号	化合物名称	标准曲线方程	相关系数
1	呋喃	$Y=1.81X+0.276$	0.9992
2	2-甲基呋喃	$Y=1.80X+0.912$	0.9997
3	3-甲基呋喃	$Y=1.31X+0.050$	0.9995
4	2,5-二甲基呋喃	$Y=1.27X+0.0275$	0.9993

## 2.4 样品测试结果

咖啡样品中呋喃及甲基呋喃类化合物含量按下面公式计算，计算结果如表 5。

$$X_i = B/A * 100/m$$

式中： $X_i$ —咖啡样品中第  $i$  种呋喃类化合物的含量，单位  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

$A, B$ —咖啡基质第  $i$  种呋喃类化合物标准曲线中斜率与截距；

$m$ —咖啡样品的取样量，单位  $\text{g}$ ；

表5 咖啡中呋喃及甲基呋喃类化合物定量结果

No.	化合物名称	含量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	呋喃	3.05
2	2-甲基呋喃	10.13
3	3-甲基呋喃	0.76
4	2,5-二甲基呋喃	0.43

## ■ 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2020) 对咖啡中 4 种咪喃及甲基咪喃类化合物进行定量分析。在浓度 10~200  $\mu\text{g/L}$  范围内, 4 种目标物标准曲线线性相关系数均大于 0.999, 目标化合物的检测限均小于 0.12  $\mu\text{g/L}$ , 在咖啡基质标准加入法工作曲线条件下, 对咖啡中 4 种目标物进行定量, 4 种化合物均有检出。实验结果说明: 此方法样品前处理简单、定量准确, 可为咖啡中咪喃及甲基咪喃类化合物的准确测定提供参考。