

# GC-MS/MS 法检测食品中 11 种防腐剂及抗氧化剂含量

## GCMSMS-039

**摘要：**建立了使用三重四极杆气质联用仪检测食品中 11 种防腐剂及抗氧化剂的方法。样品经乙腈提取，用 GCMSMS 分离和检测。11 种防腐剂及抗氧化剂在 0.5~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，样品加标回收率在 89.7~118.7% 之间，对 5 mg/L 标样连续测定 5 次，相对标准偏差在 1.8~3.3% 之间，重复性良好。

**关键词：**三重四极杆气质联用仪 防腐剂 抗氧化剂 食品

防腐剂是用于保持食品原有品质和营养价值为目的的食品添加剂，它能抑制微生物的生长繁殖，防止食品腐败变质而延长保质期，目前食品生产中使用的防腐剂绝大多数都是人工合成的，使用不当会有一些副作用，有些防腐剂甚至含有微量毒素，长期过量摄入会对人体健康造成一定的损害。

抗氧化剂是能阻止或延缓食品氧化变质、提高食品稳定性和延长贮存期的食品添加剂。但抗氧化剂对人体有一定的危害，如食用大剂量 BHA 有致癌，BHT 有抑

制人体呼吸酶活性的嫌疑。

因此防腐剂及抗氧化剂在食品中的添加量日益引起人们的关注。我国 GB 2760-2011 规定的大部分食品中 BHA、BHT 和 TBHQ 的最大使用量均为 0.2 g/kg，同时对防腐剂也有限量要求。

本文采用岛津 GCMS-TQ8030 测定化妆品中的防腐剂及抗氧化剂，具有抗干扰能力强、快速、准确、灵敏度高等优点，能够有效的监控食品中防腐剂和抗氧化剂含量。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-wax, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$   
进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$   
色谱柱温度：120 $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_190 $^{\circ}\text{C}$  \_  
5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_220 $^{\circ}\text{C}$  (6 min)\_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_240 $^{\circ}\text{C}$  (6 min)  
载气：氦气  
载气控制方式：恒线速度

线速度：38.1 cm/sec

进样方式：分流

分流比：20:1

进样量：1  $\mu\text{L}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：MRM 模式，各组分选择离子对及碰撞电压见表 1。

## 样品前处理

称取 5 g 的样品于 50 mL 离心管中，加入 15 mL 正己烷饱和的乙腈，均质 1 min，充分振摇 5 min，超声提取 10 min，高速离心 10 min，收集乙腈，重复提取 2 次，合并乙腈提取液（对于油性样品需加入 5 mL 乙腈饱和的正己烷溶液，涡旋振荡 1 min 除油脂），将乙腈层经无水硫酸钠干燥过滤后，在 40 $^{\circ}\text{C}$  水浴下氮吹干，加入 1 mL 乙腈溶解残渣待测。

## 结果与讨论

### 3.1 混合标准溶液色谱图

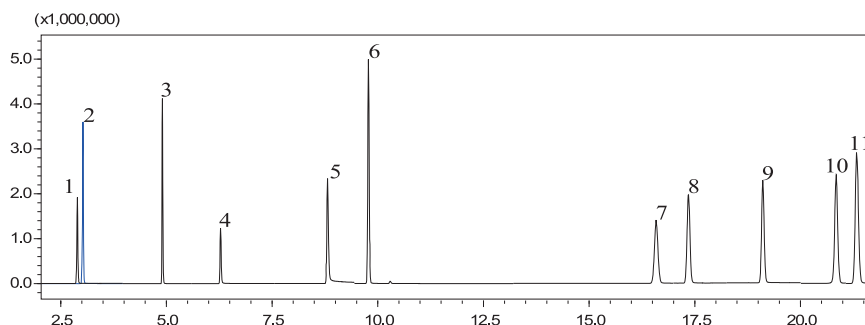


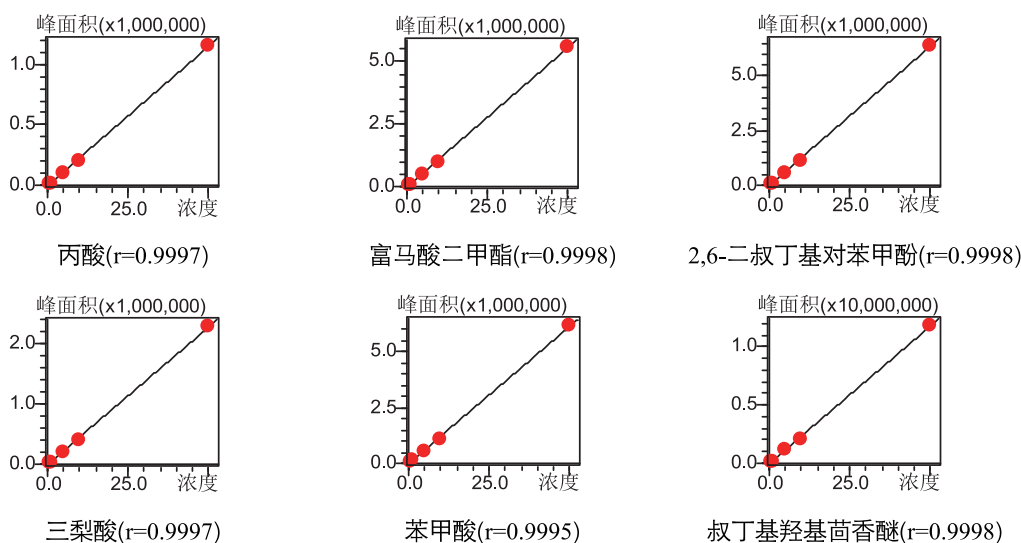
图1 防腐剂及抗氧化剂混合标准溶液MRM图

表1 防腐剂抗氧化剂化合物名称、保留时间、选择离子对及碰撞能量

No.	化合物名称	英文名称	CAS号	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	碰撞能量 CE	定性离子对 (m/z)	碰撞能量 CE
1	丙酸	Propionic Acid	79-09-4	2.905	74>56	4	73>55	15
2	富马酸二甲酯	Dimethyl Fumarate	624-49-7	3.035	113>85	5	85>53	7
3	2,6-二叔丁基对苯甲酚	BHT	128-37-0	4.900	205>177	7	220>205	10
4	三梨酸	sorbicacid	110-44-1	6.285	112>97	4	97>69	7
5	苯甲酸	Benzoic Acid	65-85-0	8.820	122>105	9	105>77	15
6	叔丁基羟基茴香醚	BHA	25013-16	9.795	165>137	7	137>109	9
7	对羟基苯甲酸甲酯	Methyl 4-hydroxybenzoate	99-76-3	16.630	121>93	10	152>121	10
8	对羟基苯甲酸乙酯	Ethyl 4-hydroxybenzoate	120-47-8	17.385	121>93	9	138>121	10
9	对羟基苯甲酸丙酯	Propylparaben	94-13-3	19.130	121>93	8	138>121	15
10	叔丁基对苯二酚	tert-Butylhydroquinone	1948-33-0	20.890	151>123	9	123>67	10
11	对羟基苯甲酸丁酯	Butyl paraben	94-26-8	21.360	138>121	10	121>93	10

### 3.2 标准曲线

分别配制 0.5、1、5、10、50  $\mu\text{g/mL}$  的防腐剂、抗氧化剂混合标准溶液，取 1  $\mu\text{L}$  进样，以 MRM 方式采集，得到标准曲线及相关系数如图 2 所示。



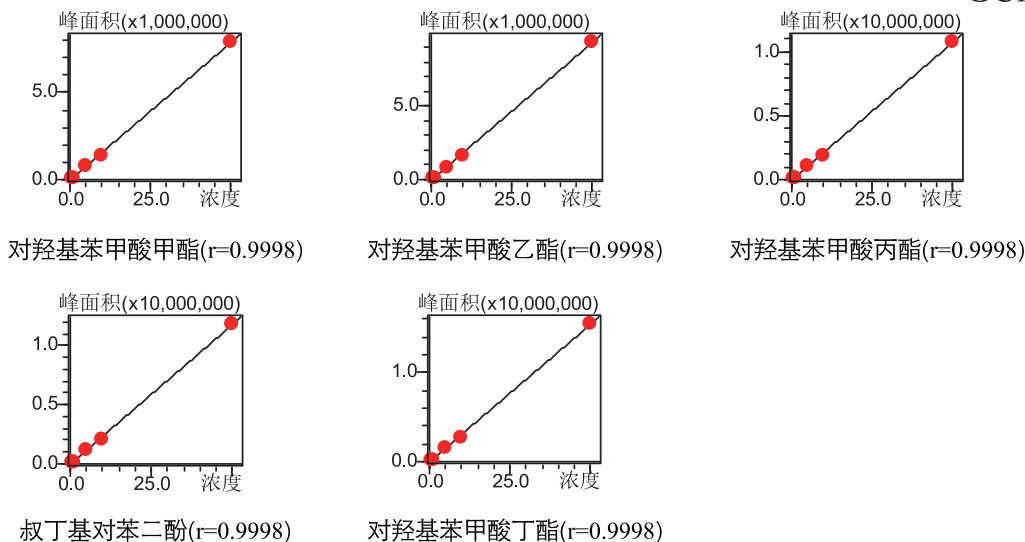


图2 防腐剂及抗氧化剂标准曲线

### 3.3 重复性实验

取 5 mg/L 的防腐剂、抗氧化剂混合标液，连续测定 5 次，考察峰面积重复性，结果如表 2 所示。

表2 峰面积重复性结果(n=5)

No.	组分名称	峰面积1	峰面积2	峰面积3	峰面积4	峰面积5	RSD(%)
1	丙酸	113461	106314	115067	114325	114815	3.3
2	富马酸二甲酯	569858	538825	574540	568470	572789	2.6
3	2,6-二叔丁基对苯甲酚	667074	648930	682345	665418	673549	1.8
4	三梨酸	232589	216584	233009	228533	230785	3.0
5	苯甲酸	637866	609081	643157	647189	638976	2.4
6	叔丁基羟基茴香醚	1232954	1212158	1270942	1234187	1255664	1.8
7	对羟基苯甲酸甲酯	809206	803479	842494	815948	832464	2.0
8	对羟基苯甲酸乙酯	984127	950717	994127	964732	983196	1.8
9	对羟基苯甲酸丙酯	108784	1087052	1141569	1105905	1124182	2.1
10	叔丁基对苯二酚	120403	1197834	1257514	1221282	1239227	2.0
11	对羟基苯甲酸丁酯	157268	1576406	1649105	1602089	1617199	2.0

### 3.4 回收率及检出限

准确称取 5 g 防腐剂及抗氧化剂含量较低的样品，将防腐剂及抗氧化剂标液添加于样品中，添加浓度为 5 mg/L，按上述步骤进行提取，取 1 μL 进样，考察方法回收率，结果见表 3。

表3 回收率及检出限

No.	化合物名称	空白值(mg/L)	测试值(mg/L)	回收率(%)	检出限(μg/mL)
1	丙酸	0.5873	6.0610	109.5	0.016
2	富马酸二甲酯	0.0000	5.5733	111.5	0.004
3	2,6-二叔丁基对苯甲酚	2.3699	8.3045	118.7	0.003
4	三梨酸	0.2019	5.5762	107.5	0.006
5	苯甲酸	0.8858	6.0051	102.4	0.009
6	叔丁基羟基茴香醚	0.0000	4.4826	89.7	0.013
7	对羟基苯甲酸甲酯	0.0000	5.2296	104.6	0.005
8	对羟基苯甲酸乙酯	0.0000	5.2064	104.1	0.054
9	对羟基苯甲酸丙酯	0.0000	5.2041	104.1	0.005
10	叔丁基对苯二酚	0.0259	4.9896	99.3	0.008
11	对羟基苯甲酸丁酯	0.0000	5.2022	104.0	0.005

### 3.5 检出限

根据 0.5  $\mu\text{g/mL}$  标样数据，以 3 倍信噪比计算防腐剂及抗氧化剂检出限，防腐剂及抗氧化剂各组分的检出限结果见表 3。

### 3.6 样品测试

对市场销售的酱油、果汁、沙琪玛、蜜饯、米线等样品进行测定，测试谱图及结果如下：

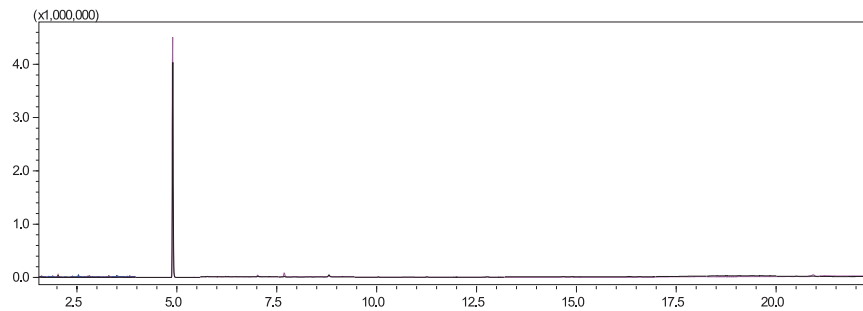


图3 酱油TIC图

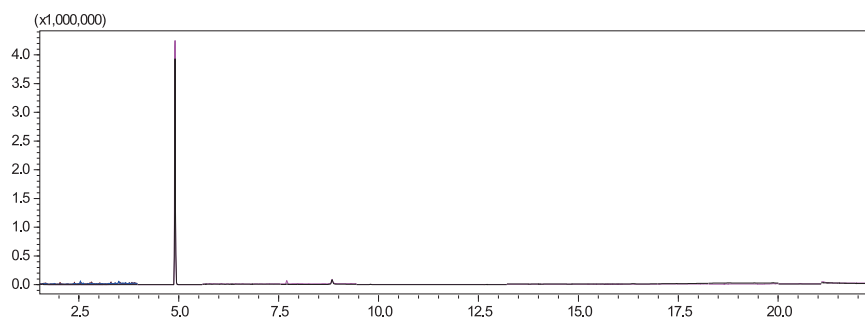


图4 果汁TIC图

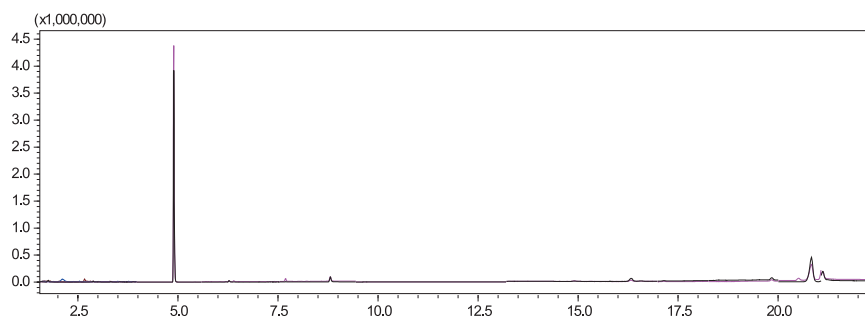


图5 沙琪玛TIC图

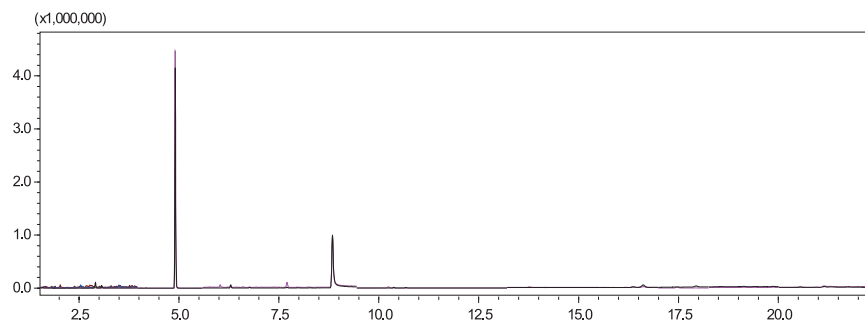


图6 蜜饯TIC图

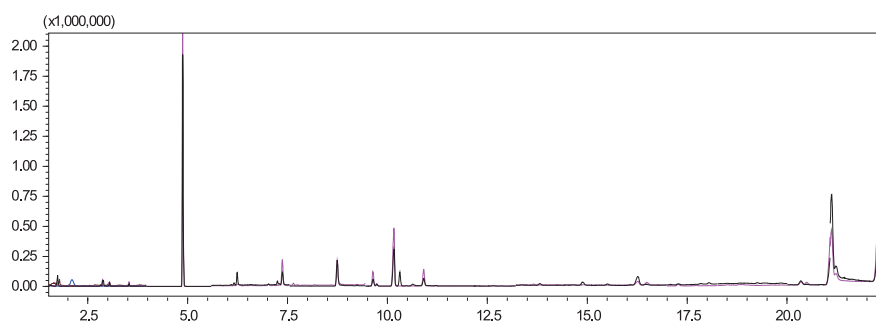


图7 米线TIC图

表4 市售酱油、果汁、沙琪玛、蜜饯、米线等测试结果

No.	化合物名称	保留时间 (min)	含量(mg/kg)				
			酱油	果汁	沙琪玛	蜜饯	米线
1	丙酸	2.905	83.9	N.D	0.3	1.7	0.4
2	富马酸二甲酯	3.035	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
3	2,6-二叔丁基对苯甲酚	4.900	764.8	10.8	11.0	11.6	9.6
4	三梨酸	6.285	7.2	N.D	0.3	0.6	1.2
5	苯甲酸	8.820	12502.4	0.4	0.5	5.3	8.4
6	叔丁基羟基茴香醚	9.795	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
7	对羟基苯甲酸甲酯	16.630	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
8	对羟基苯甲酸乙酯	17.385	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
9	对羟基苯甲酸丙酯	19.130	0.8	N.D	N.D	N.D	N.D
10	叔丁基对苯二酚	20.890	0.8	N.D	2.7	N.D	N.D
11	对羟基苯甲酸丁酯	21.360	0.6	N.D	N.D	N.D	N.D

## 结论

本方法使用 GCMS-TQ8030 测定食品中的防腐剂及抗氧化剂，在 0.5~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内各化合物线性良好，方法回收率在 89.7~118.7% 之间，对 5 mg/L 标样连续测定 5 次，相对标准偏差在 1.8~3.3% 之间，精密度良好。本方法操作简单，可有效地检测食品中防腐剂及抗氧化剂的含量。