

# GCMSMS 法测定食品中丙烯酰胺的含量

## GCMSMS-277

**摘要:** 本文利用岛津 GCMS-TQ8040 NX 气质联用仪,建立了食品中丙烯酰胺含量的测定方法。样品用超纯水萃取,提取液净化后用溴试剂进行衍生,采用 MRM 模式进行检测。在 10~1000  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内,丙烯酰胺衍生物线性相关系数在 0.999 以上,检出限为 0.05  $\mu\text{g/L}$ 。取浓度为 10  $\mu\text{g/L}$  衍生后的标准溶液,连续进样 5 次,峰面积的相对标准偏差小于 3%。在 4  $\mu\text{g/kg}$  的实际样品加标水平下,丙烯酰胺的加标回收率为 87.0%。本方法参考标准 GB 5009.204-2014,定量数据准确可靠,可为食品中丙烯酰胺含量的测定提供参考。

**关键词:** 三重四极杆气质联用仪 丙烯酰胺 食品

### 技术特点:

- ❖ 参考标准 GB 5009.204-2014 中第二法稳定性同位素稀释的气相色谱 - 质谱法进行检测。
- ❖ 采用 MRM 方式采集,内标法定量,相较于单级质谱 SIM 模式,灵敏度更高。

丙烯酰胺具有生殖发育毒性、致癌性、遗传毒性等作用,已被世界卫生组织国际癌症研究中心(IARC)列为 2A 类可能致癌物。食品中的丙烯酰胺主要是由天冬酰胺和还原糖在高温条件下发生的美拉德反应形成的。油炸食品和焙烤食品,包括薯条、薯片、咖啡、饼干、面包等,是人体摄入的丙烯酰胺的主要来源。

气相色谱法(GC)、气相色谱 - 质谱法(GCMS)、液相色谱 - 质谱法(LCMS)是检测食品中丙烯酰胺含量的主要检测方法,其中气相色谱 - 质谱法作为国标 GB 5009.204-2014 中的第二法而被广泛认可。标准中提供气相色谱 - 串联质谱仪的多反应离子监测

(MRM) 和气相色谱 - 质谱仪的选择离子监测(SIM)两种进行检测方法。串联质谱 MRM 模式,由于是两次选择,比单级质谱的 SIM 方式选择性更好、排除干扰能力及专属性更强,信噪比更高,检测限更低。

本文参考《GB 5009.204-2014 食品安全国家标准 食品中丙烯酰胺的测定》第二法稳定性同位素稀释的气相色谱 - 质谱法,采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 气质联用仪,建立了食品中丙烯酰胺含量的测定方法,样品经纯水提取,提取液采用基质固相分散萃取净化,用溴试剂衍生,采用 MRM 模式进行检测,内标法定量。该方法定量数据准确,灵敏度高,可为食品中丙烯酰胺的检测提供参考。

## 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪: GCMS-TQ8040 NX

### 1.2 分析条件

色谱柱: SH-I-5Sil MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ )

柱温程序: 65  $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_200  $^{\circ}\text{C}$ \_40  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_280  $^{\circ}\text{C}$  (5 min)

进样口温度: 280  $^{\circ}\text{C}$

离子化方式: EI

载气控制方式: 恒线速度

离子源温度: 250  $^{\circ}\text{C}$

线速度: 36.6 cm/s

接口温度: 280  $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流进样

检测器电压: 调谐电压 +0.8 KV

进样时间: 1 min

采集模式: MRM, 离子信息见表 1

## ■ 样品前处理

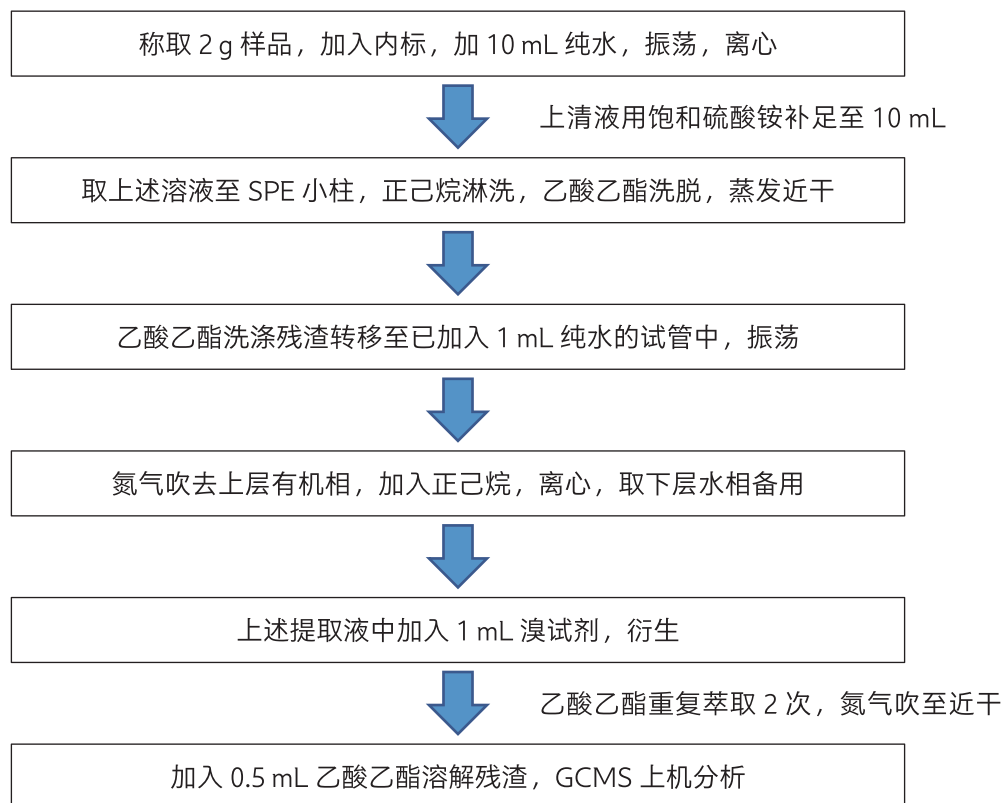


图 1 前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 丙烯酰胺标准溶液衍生物谱图

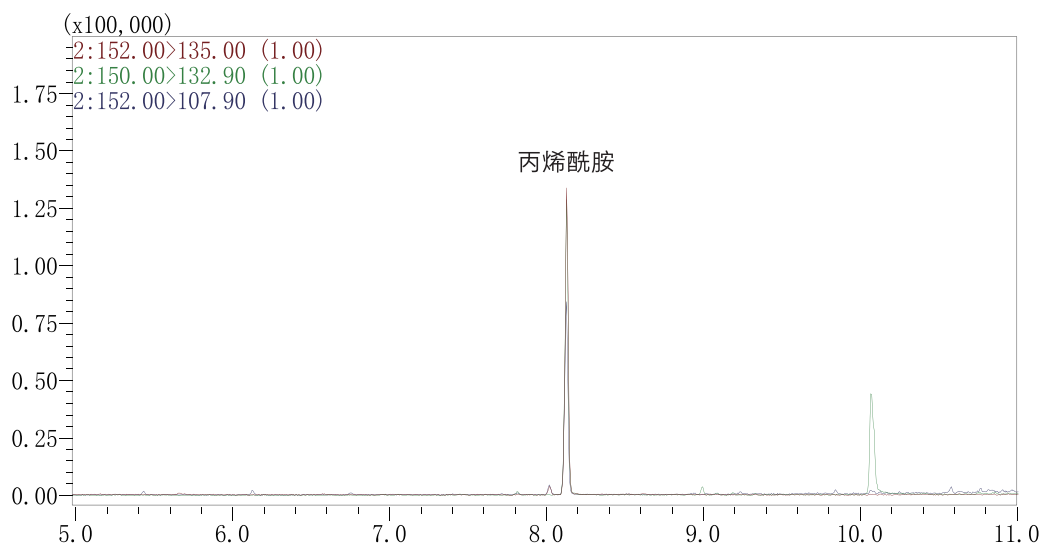


图 2 丙烯酰胺标准溶液衍生物 MRM 图 (50  $\mu\text{g/L}$ )

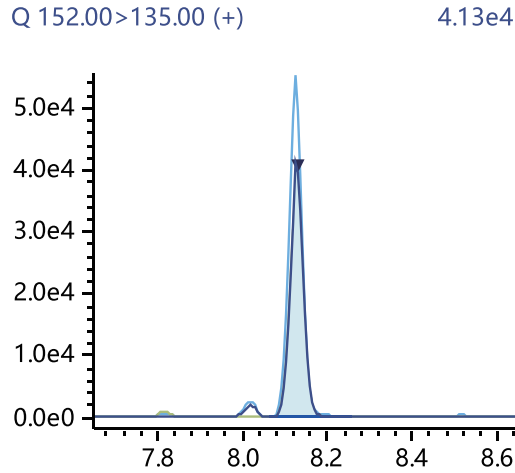


图3 丙烯酰胺标准溶液衍生物质量色谱图 (10 µg/L)

表1 丙烯酰胺及其内标物组分信息

| No. | 中文名称                               | 英文名称                                     | CAS号        | 保留时间 (min) | 定量离子对       | 碰撞电压 (V) | 定性离子对                      | 碰撞电压 (V) |
|-----|------------------------------------|--|-------------|------------|-------------|----------|----------------------------|----------|
| 1   | 丙烯酰胺                               | Acrylamide                               | 79-06-1     | 8.150      | 152.0>135.0 | 12       | 150.0>132.9<br>152.0>107.9 | 9<br>6   |
| 2   | 丙烯酰胺- <sup>13</sup> C <sub>3</sub> | Acrylamide- <sup>13</sup> C <sub>3</sub> | 287399-26-2 | 8.150      | 153.0>106.9 | 27       | 155.0>137.9<br>153.0>135.9 | 12<br>12 |

### 3.2 标准曲线和检出限

用水做溶剂，配置丙烯酰胺浓度为 10、50、200、500 和 1000 µg/L 标准系列，内标浓度为 50 µg/L，经衍生后上机，以浓度比为横坐标，定量离子峰面积比为纵坐标进行线性拟合，丙烯酰胺衍生物标准曲线如下所示，根据最低点标样数据，以 3 倍信噪比（峰至峰）计算仪器检出限。丙烯酰胺衍生物标准曲线相关系数及检出限如下表 2 所示：

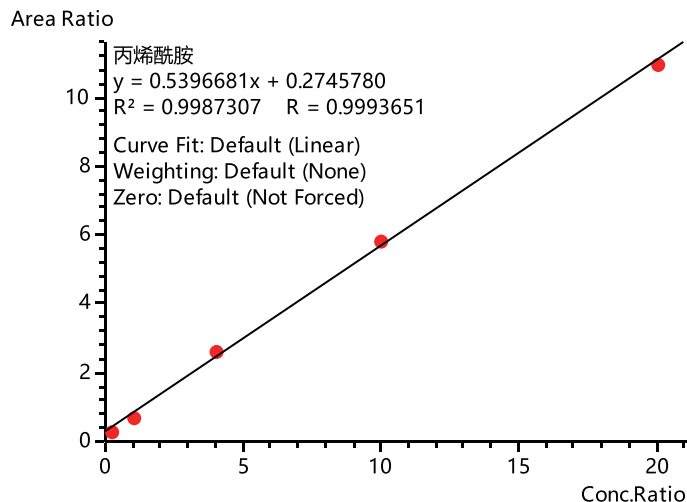


图4 丙烯酰胺衍生物标准曲线

表 2 各化合物标准曲线相关系数及检出限

| No. | 化合物名称 | 线性相关系数 | 检出限 (µg/L) |
|-----|-------|--------|------------|
| 1   | 丙烯酰胺  | 0.9993 | 0.05       |

### 3.3 重复性实验

取最低浓度点的标准品衍生溶液，连续进样 5 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。

表 3 重复性结果

| No | 名称   | 峰面积   |       |       |       |       | 峰面积 RSD% |
|----|------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
|    |      | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |          |
| 1  | 丙烯酰胺 | 81760 | 83880 | 85500 | 87719 | 84031 | 2.60     |

### 3.4 实际样品与加标回收率

取 2 g 粉碎后的方便面样品，在样品中添加目标组分标准溶液，添加浓度为 4 µg/kg，平行处理 3 份，实际样品色谱图见图 5，样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

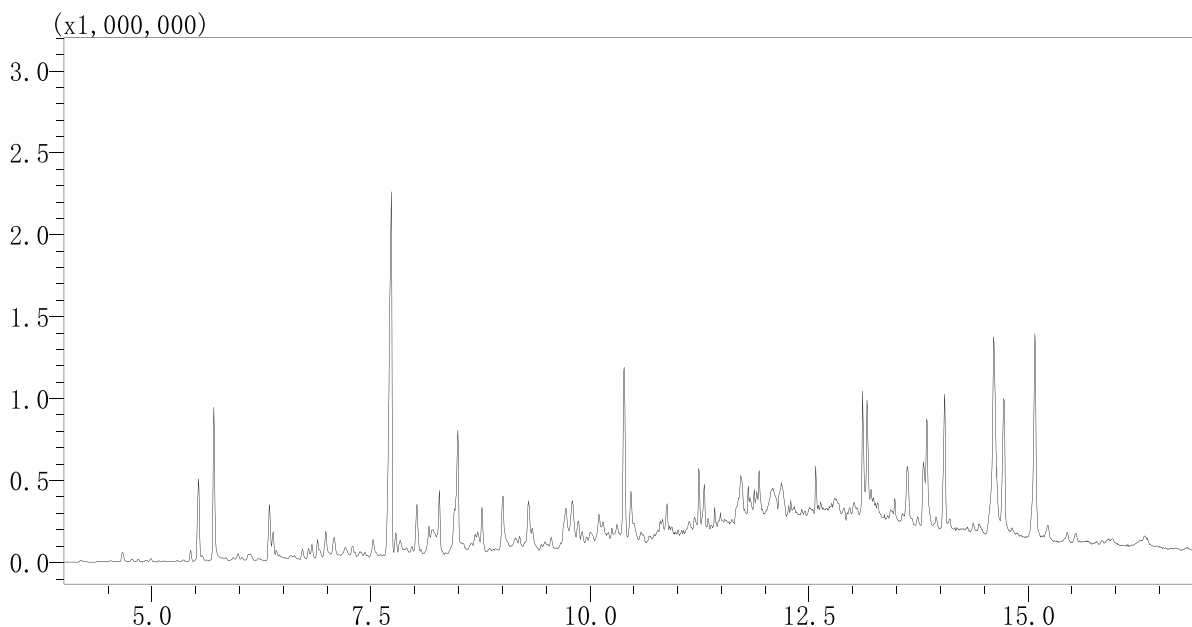


图 5 实际样品色谱图

表 4 加标回收率结果

| No. | 化合物名称 | 样品浓度 (µg/kg) | 加标样测定浓度 (µg/kg) |      |      | 平均回收率 (%) |
|-----|-------|--------------|-----------------|------|------|-----------|
|     |       |              | 1               | 2    | 3    |           |
| 1   | 丙烯酰胺  | N.D.         | 3.48            | 3.42 | 3.71 | 87.0      |

注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 气质联用仪检测食品中丙烯酰胺的含量，在 10~1000  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，丙烯酰胺衍生物的标准曲线线性良好，相关系数 R 在 0.999 以上，检出限为 0.05  $\mu\text{g/L}$ 。取校准曲线最低浓度点的标准溶液连续进样 5 针，峰面积 RSD 小于 3%，精密度良好。在 4  $\mu\text{g/kg}$  的实际样品加标水平下，回收率为 87.0%。本方法参考标准 GB 5009.204-2014，灵敏度高，能够有效检测食品中丙烯酰胺的含量。

岛津应用云

