

# GCMS 法测定婴幼儿奶粉中香兰素类化合物含量

GCMS-522

**摘要:** 本文参照《GB 5009.284-2021 食品安全国家标准 食品中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的测定》标准, 利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪建立了食品中香兰素类化合物的检测方法。结果表明: 在 0.05~2 mg/L 浓度范围内, 香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素线性关系良好, 相关系数均在 0.999 以上; 取浓度为 0.05 mg/L 的标准溶液连续 6 针进样, 各化合物峰面积相对标准偏差在 1.18~3.10% 之间; 在 0.05-1.0 mg/kg 加标浓度范围内, 四种化合物的加标回收率结果在 78.00~100.83% 之间。

**关键词:** 气相色谱质谱联用仪 香兰素 甲基香兰素 乙基香兰素 香豆素 婴幼儿奶粉

## 技术特点:

- ❖ 前处理采用固相萃取, 基质干扰小, 灵敏度高。
- ❖ 使用同位素内标法定量, 定量准确。

香兰素, 又名香草醛, 为一种可食用香料, 包含香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素, 可在香荚兰的种子中找到, 也可以合成, 具有香荚兰豆香气及浓郁奶香, 广泛运用在各种需要添加奶香气息的调香食品中, 如蛋糕、冷饮、巧克力、糖果、饼干、方便面、面包等。

如今, 香兰素是全球使用最广的食用香料之一, 其安全性备受关注。根据毒理学实验积累的大量数据、相关研究结果及暴露量评估, 按照标准要求使用香兰素不会对人体造成健康危害, 但大量摄入香兰素会导致头晕、恶心等症状, 严重时会造成肝、肾损伤。《GB 2760-2014 食品添加剂使用标准》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、乙基香兰素和香荚兰豆浸膏(提取物), 最大使用量分别为 5 mg/100 mL 和 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。

本文参考《GB 5009.284-2021 食品安全国家标准 食品中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的测定》标准, 利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪对婴幼儿奶粉中四种香兰素类化合物进行测定。方法重复性好, 灵敏度高。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱: SH-Rxi-Wax MS, 30 cm×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序: 100°C \_10°C /min\_220°C (8 min)

进样口温度: 250°C

离子源温度: 250°C

载气控制方式: 恒压 (130.2 kPa)

接口温度: 200°C

载气控制方式: 恒线速度

色谱质谱接口温度: 280°C

进样方式: 不分流进样

检测器电压: 调谐电压 +0.3 kV

进样量: 1 μL

采集模式: SCAN&SIM 方式, 信息见表 1

离子化方式: EI

## ■ 样品前处理

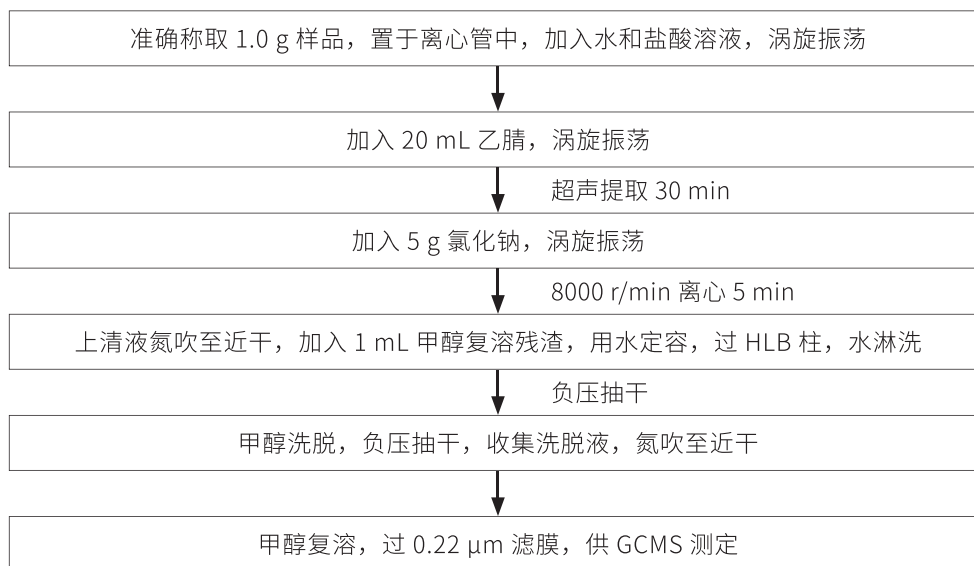


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准品色谱图

香兰素等 4 种化合物及内标混合标准溶液色谱图如图 2 所示，各化合物质量色谱图如图 3 所示。

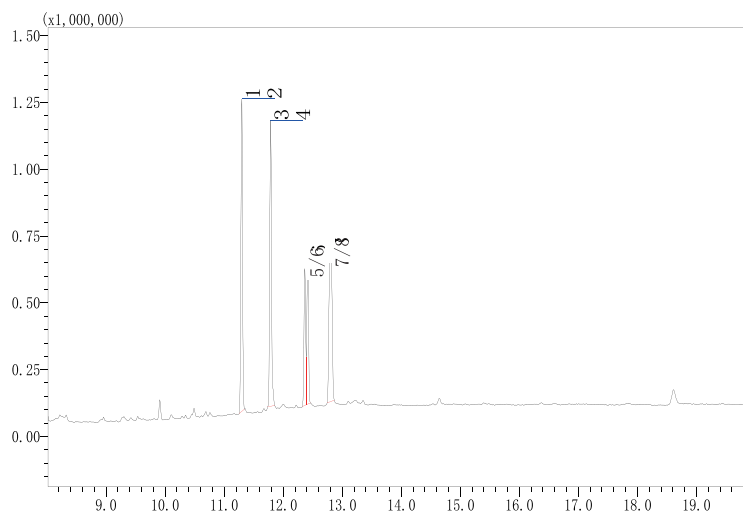
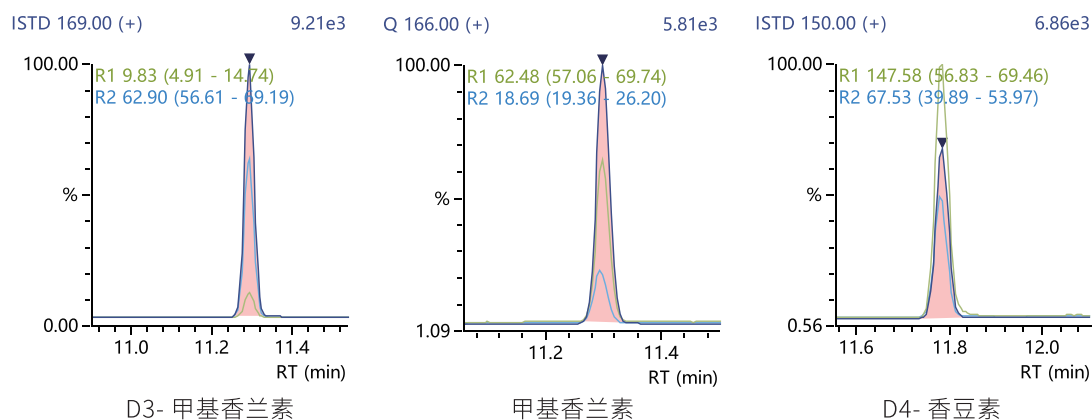


图 2 4 种化合物标准溶液及内标物 TIC 谱图 (2.0 mg/L)



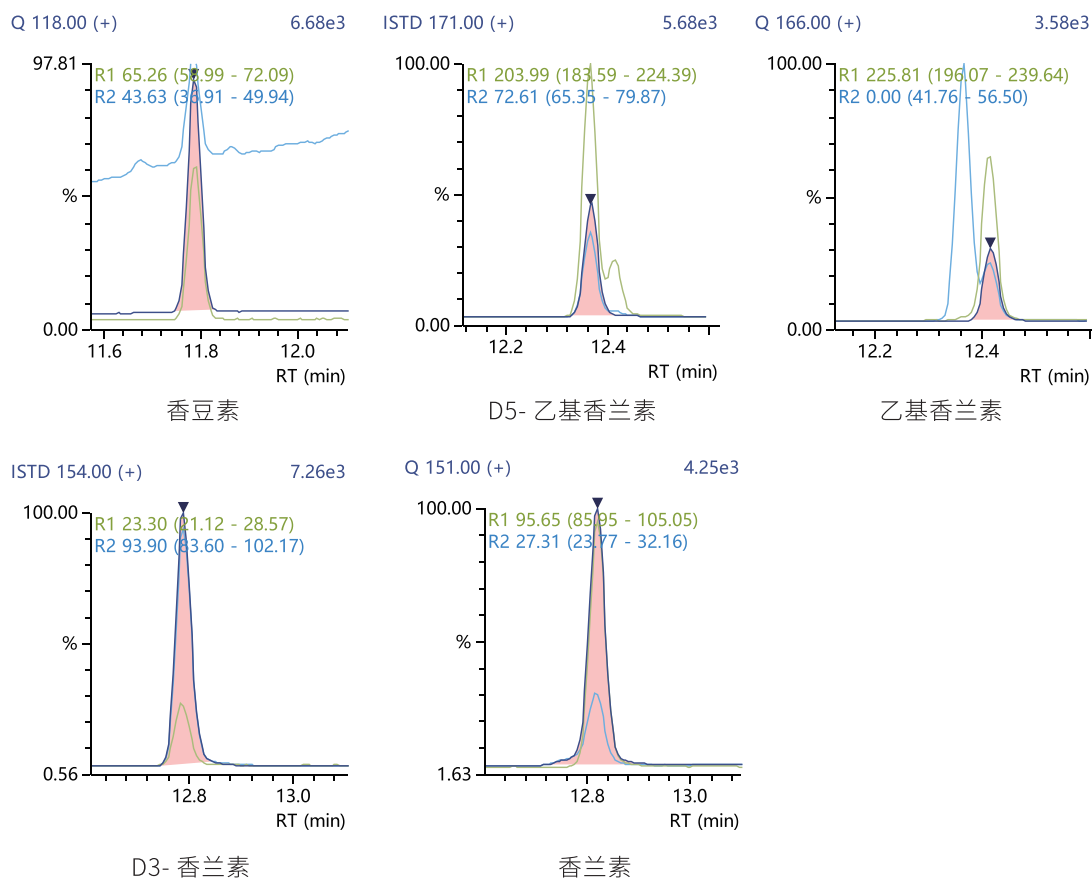


图3 4种化合物及内标组分质量色谱图 (0.05 mg/L)

表1 化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	D3- 甲基香兰素	Veratraldehyde-[D3]	143318-06-3	11.294	151	152,123
2	甲基香兰素	Methyl Vallin	120-14-9	11.297	166	165,151
3	D4- 香豆素	Coumarin-[D4]	185056-83-1	11.782	150	122,94
4	香豆素	Coumarin	91-64-5	11.785	118	146,89
5	D5- 乙基香兰素	Ethyl Vanillin-[D5]	1335401-74-5	12.368	171	138,139
6	乙基香兰素	Ethyl Vanillin	121-32-4	12.414	166	137,138
7	D3- 香兰素	Vanillin-[D3]	74495-74-2	12.787	154	155,126
8	香兰素	Vanillin	121-33-5	12.815	151	152,123

### 3.2 标准曲线与检出限

将香兰素标准工作溶液，取 1  $\mu\text{L}$  进样，按“1.2 分析条件”进行测定，使用内标法定量。以峰面积比为纵坐标，对应的标准工作溶液浓度比为横坐标，绘制校准曲线，如图 2 所示。根据 0.05 mg/L 标样数据，以 3 倍信噪比（峰至峰）计算 4 种化合物的仪器检出限，各化合物检出限及线性相关系数如表 2 所示。

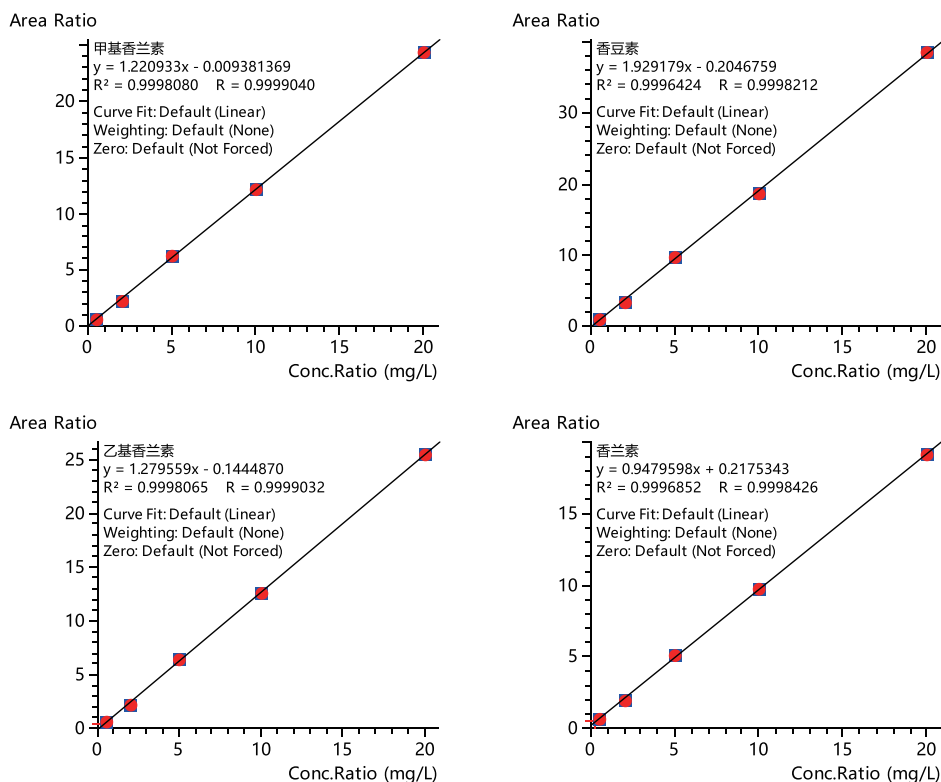


图 4 4 种化合物校准曲线

表 2 标准曲线相关系数和检出限结果

No.	化合物名称	相关系数 R	浓度范围 (mg/L)	检出限 (µg/L)
1	甲基香兰素	0.9999	0.05-2.0	0.035
2	香豆素	0.9998	0.05-2.0	0.055
3	乙基香兰素	0.9998	0.05-2.0	0.087
4	香兰素	0.9998	0.05-2.0	0.085

### 3.3 重复性

取浓度为 0.05 mg/L 的 4 种香兰素化合物混合标准工作液，重复进样 6 次，各化合物峰面积重复性结果见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						峰面积 RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	D3- 甲基香兰素	18382	18816	17253	17830	18017	18284	2.95
2	甲基香兰素	11005	11441	10465	10784	10946	10956	2.96
3	D4- 香豆素	14154	14461	13356	13439	13954	14081	3.10
4	香豆素	13764	14114	13103	13125	13648	13777	2.94
5	D5- 乙基香兰素	11971	12036	11410	11892	11832	12046	2.00
6	乙基香兰素	7283	7219	6913	7151	7200	7322	2.02
7	D3- 香兰素	17337	17199	16810	17136	17357	17444	1.32
8	香兰素	9935	9864	9723	9793	10008	9889	1.18

### 3.4 样品测试结果及加标回收实验

取适量婴幼儿配方奶粉，参照文中所述方法进行前处理后，测定其中香兰素类化合物浓度，作为空白样品背景含量。并另量取同样质量的婴幼儿配方奶粉添加低浓度、中浓度和高浓度 3 个不同浓度混标，加标浓度分别为 0.05、0.2 和 1.0 mg/kg，平行处理 3 份，按上述方法进行样品前处理和上机测定，通过加标样品含量与空白样品背景含量差值考察加标回收率，样品谱图见图 5，样品测定结果及加标回收率结果见表 4。

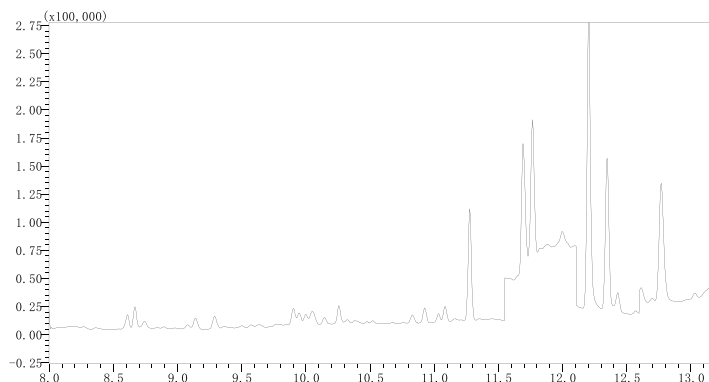


图 5 婴幼儿奶粉样品谱图

表 4 样品测试及加标回收率结果

No.	化合物名称	样品测试结果 (mg/kg)	0.05 mg/kg		0.2 mg/kg		1.0 mg/kg	
			回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
1	甲基香兰素	N.D.	78.00	6.78	87.83	1.19	87.13	2.36
2	香豆素	0.020	96.67	8.81	85.67	3.02	85.07	1.57
3	乙基香兰素	0.017	85.33	5.12	82.67	1.27	81.33	1.33
4	香兰素	0.012	89.33	6.20	100.83	1.35	96.10	1.75

注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本文参考《GB 5009.284-2021 食品安全国家标准 食品中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的测定》标准，利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，对奶粉中 4 种香兰素化合物进行测定。该方法检测灵敏度高、重复性好，可为食品安全检测行业检测工作提供参考。

岛津应用云

