

GCMS测定糕点中富马酸二甲酯残留量

GCMS-076

摘要：目前，富马酸二甲酯由于其在食品行业的滥用，其危害性受到普遍关注。本文采用乙腈对糕点等食品中的富马酸二甲酯(DMF)进行超声提取，以GCMS测定和确证，采用外标法定量。方法定量限为0.01 mg/kg，在0.1~20 mg/L浓度范围内，线性关系良好，相关系数为0.9996，样品加标回收率在86%~109%之间。结果表明方法操作简便、快速、精密度好，可用于糕点等食品中富马酸二甲酯含量的快速测定。

关键词：富马酸二甲酯 糕点 气相色谱-质谱联用仪

富马酸二甲酯(Dimethyl fumarate, 简称DMF)，俗称“霉克星”在国内产品中的应用十分广泛，它其实是一种工业消毒剂，在国家标准规定中只能用于建材、塑料制品及竹编等一些工业产品，绝不允许使用在食品中，经科学证明，“霉克星”易水解生成甲醇，对人体肠道、内脏产生腐蚀性损害，对皮肤产生过敏性伤害，其危害极大。另外，长期食用还会对肝、肾有很大的副作用，尤其对儿童的成长发育会造成很大危害。但由于防霉效果好，国内一些不法生产厂家就将其添加到月饼、绿豆糕糕点等食品中，不仅可使食品不易霉变、保质期长，而且色泽鲜艳。近日，卫生部公布了第二批食品中可能违法添加的非食用物质名单中就有富马酸二甲酯。

目前食品中富马酸二甲酯的测定多采用气相色谱法和液相色谱法。由于食品含有油脂及各种调味添加剂等，成分复杂，干扰严重，定性存在一定困难。本文采用乙腈超声提取处理试样与GCMS检测相结合，有效地减少油脂等杂质的干扰，方法快速简便，是定性定量检测糕点等食品中富马酸二甲酯的有效手段。

实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津GCMS-QP2010 Ultra气相色谱质谱联用仪；旋涡混合器；超声波清洗仪；标准品富马酸二甲酯(纯度99.0%)，乙腈(色谱纯)。

DMF标准贮备溶液的配制：准确称取0.1 g(精确至0.1 mg)DMF标准品，用乙腈溶解并定容至100 mL。该溶液的浓度为1000 mg/L，-4℃下储存备用。

DMF标准工作溶液的配制：移取适量体积1000 mg/L的DMF标准贮备溶液，用乙腈逐级稀释成浓度分别为0.1 mg/L，0.5 mg/L，1.0 mg/L，5.0 mg/L，10 mg/L和20 mg/L的标准工作溶液，现用现配。

1.2 仪器条件

系统：GCMS-QP2010 Ultra

色谱柱：Rtx-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温：60℃(1 min) 8℃/min 100℃(1 min) 30℃/min 300℃(6 min)

载气：He(纯度99.999%)

载气控制方式：恒线速度

流速：1.6 mL/min

进样口温度：280℃

进样方式：不分流进样

进样体积：1 μL

离子源：EI源

离子源温度：250℃

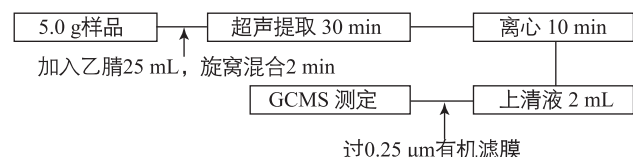
色谱-质谱接口温度：280℃

采用全扫描Scan方式进行定性分析，采用选择离子扫描SIM模式进行定量分析。

DMF定性离子：113, 59, 85, 144

定量离子：113

1.3 样品提取



结果与讨论

2.1 富马酸二甲酯的定性确证和定量检测

当试样总离子流图在DMF的保留时间处有色谱峰出现, 则根据定性离子对其进行确证; 其含量则根据定量离子的色谱峰面积, 以外标法定量。

按上述分析条件对标准溶液进行分析, 其总离子流色谱图、选择离子色谱图和质谱图见图1~3。

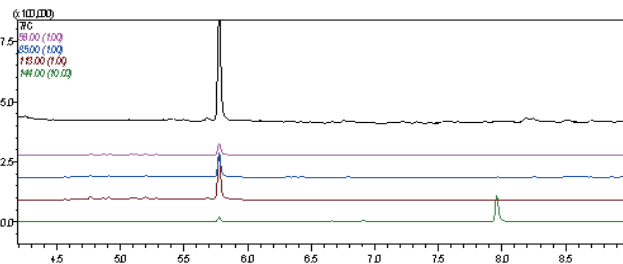


图1 DMF标准溶液的总离子流色谱图

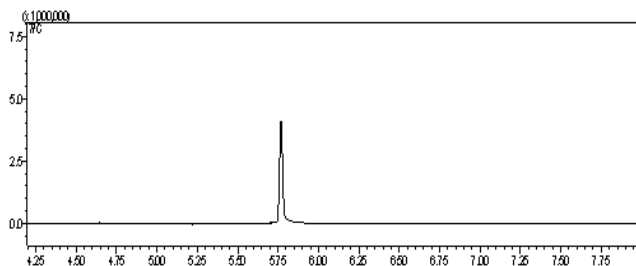


图2 DMF标准溶液的选择离子色谱图

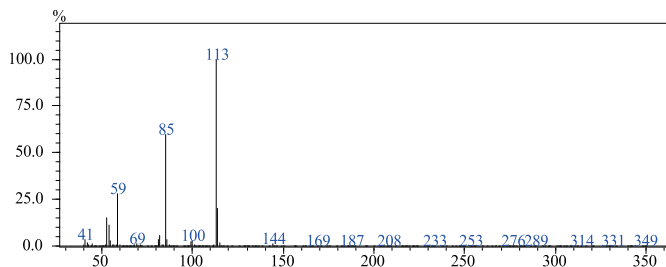


图3 DMF标准溶液的质谱图

2.2 标准曲线

对0.1 mg/L, 0.5 mg/L, 1.0 mg/L, 5.0 mg/L, 10 mg/L和20 mg/L的DMF标准工作溶液进样, SIM方式采集, 以浓度对峰面积作图得到DMF标准工作曲线如图4。其中, 在标准曲线浓度范围内DMF线性关系良好($r=0.9996$)。以3倍信噪比计算DMF检测限为0.003 mg/kg。以10倍信噪比计算其定量限为0.01 mg/kg。

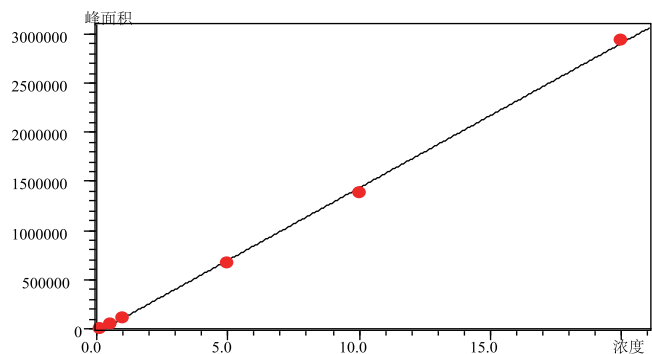


图4 DMF标准溶液的标准曲线图

2.3 精密度测试

取1.0 mg/L的标准溶液连续测定6次, 考察仪器精密度。峰面积的RSD为1.14%, 结果见表2。

表1 富马酸二甲酯重现性数据

No.	峰面积	保留时间(min)
1	108883	5.763
2	108458	5.757
3	111750	5.764
4	110263	5.767
5	110530	5.779
6	110995	5.776
平均值	110146	5.768
RSD(%)	1.14	0.14

2.4 回收率测试

分别取市售的绿豆饼、玉米糕、蛋糕等样品各3份, 加入DMF标准溶液, 样品加标浓度为1.0 mg/L, 按照前述方法处理样品后使用GCMS进行检测。加标回收率见表2。进行回收率考察时, 同时测定了上述三个样品的空白值, 该三样品均未检测出DMF。

表2 加标回收率

样品名称	检测浓度 (mg/L)			平均回收率 (%)
	1	2	3	
绿豆饼	0.86	0.89	0.90	88.3
玉米糕	0.93	0.96	0.98	95.7

结论

以乙腈提取结合GCMS检测糕点等食品中的富马酸二甲酯含量, 方法快速简便、灵敏度高, 重现性好, 加标回收率在86%~109%之间, 是定性定量检测糕点等食品中富马酸二甲酯的有效手段。