高效液相色谱法测定水果制品中糠醛类化合物的含量

LC-444

摘要： 本文利用 Prominence Plus 高效液相色谱仪，建立了水果制品中糠醛类化合物含量的测定方法。在 0.2 ~ 5.0 mg/L 浓度范围内线性关系良好，线性相关系数为 0.9999，方法检出限为 0.11~0.13 mg/L。1.0 mg/L 标准品溶液重复分析 6 次，保留时间 RSD% 小于 0.025%，峰面积 RSD% 小于 0.072%。不同浓度的样品加标回收率为 92.0%~97.2% 之间，回收率高，重现性好。该方法简单方便，能够有效监测水果制品中糠醛类化合物含量。

关键词： 高效液相色谱　糠醛　水果制品

技术特点：

❖ 优化样品前处理中超声提取溶液，获取更为良好的回收率与稳定性结果。

❖ 本方法灵敏度、重复性均超出标准要求，可为相关检测人员提供参考。

水果制品的含糖量较高，特别是葡萄干类水果制品，含糖量达到 60%-70%。含糖量较高的水果制品在储存、加工和运输等过程中，由于环境温度变化，可能会热水解生成糠醛类化合物。糠醛类物质会对眼睛、粘膜、皮肤产生刺激，造成头晕、咽炎等症状，严重者会造成食物中毒。

本文参考团体标准（T/JAASS 96-2023），建立了水果制品中 5- 羟甲基糠醛和 5- 甲基糠醛的检测方法，并且优化了前处理步骤，样品经乙酸铵溶液超声提取处理，过滤后可直接上机测试，供检测人员参考。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用 Prominence Plus 高效液相色谱系统，具体配置为：

型　　号：	Prominence Plus	色谱工作站：	LabSolutions Version 5.99
输 液 泵：	LC-20ADXR×2	系统控制器：	CBM-20A
在线脱气机：	DGU-20A3R	自动进样器：	SIL-20AXR
紫外检测器：	SPD-20A	柱 温 箱：	CTO-20A

1.2 液相色谱条件

色　谱　柱：ShimNex CS C18 250 mm×4.6 mm I.D., 5.0 μm (P/N 380-01230-01)
岛津（上海）实验器材有限公司；

流　动　相：A 相 -0.02mol/L 乙酸铵水溶液；B 相 - 甲醇

流　　速：	1.2 mL/min	柱　　温：	35℃
进样体积：	10 μL	检测波长：	285 nm

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始比例为 10%，时间程序见表 1

表 1　液相色谱时间程序

时间（min）	单元	处理命令	值
15.00	泵	B Conc.	60
15.10	泵	B Conc.	90
17.00	泵	B Conc.	90

17.10	泵	B Conc.	10
23.00	控制器	Stop	

样品前处理

水果制品类样品取 5 g 试样，置于 50 mL 离心管中，加入甲醇 - 0.02 mol/L 乙酸铵（乙酸调节 pH 为 3.5）（20：80）溶液 25 mL。

↓

超声提取 30 min，5000 r/min 离心 15 min。
上清液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后，上机测试。

图 1　样品前处理流程图

结果与讨论

3.1 标准溶液色谱图

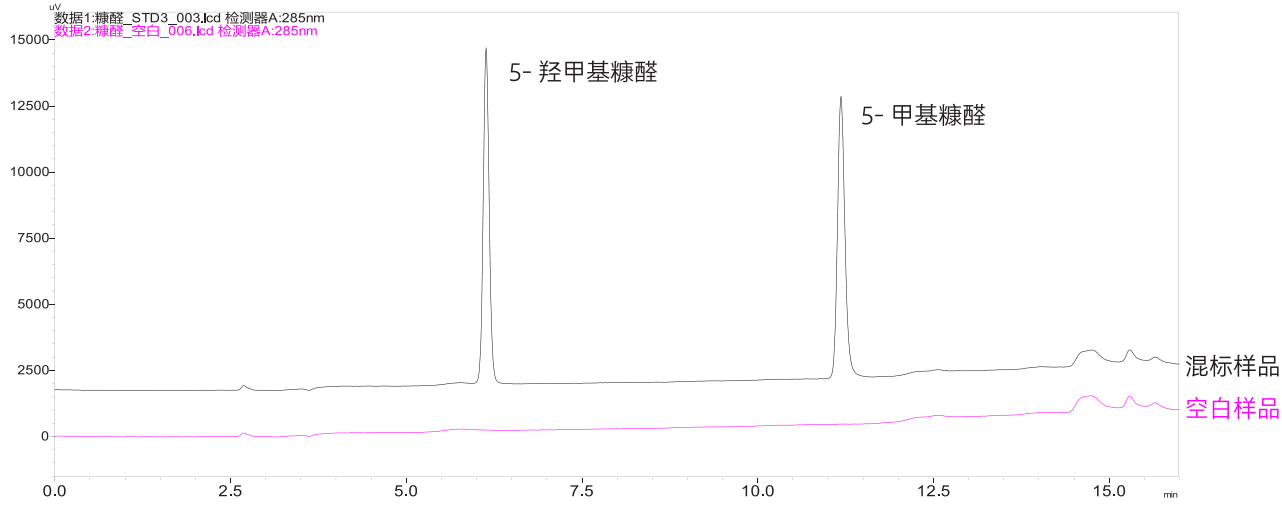

图 2　标准溶液色谱图（1.0 mg/L）

表 2　标准溶液各组分信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间（min）	理论塔板数
1	5- 羟甲基糠醛	5-Hydroxymethylfurfural	67-47-0	6.142	21743
2	5- 甲基糠醛	5-Methyl furfural	620-02-0	11.190	49935

3.2 校准曲线和检出限

分别配制 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L 的糠醛混合标准溶液，取 10 μL 进样，以浓度为横坐标、峰面积为纵坐标，外标法绘制校准曲线，各化合物校准曲线如图 3 所示。取 0.2 mg/L 标准溶液，以 3 倍信噪比（峰至峰）计算两种糠醛类化合物方法检出限。各化合物检出限以及线性相关系数如表 3 所示。

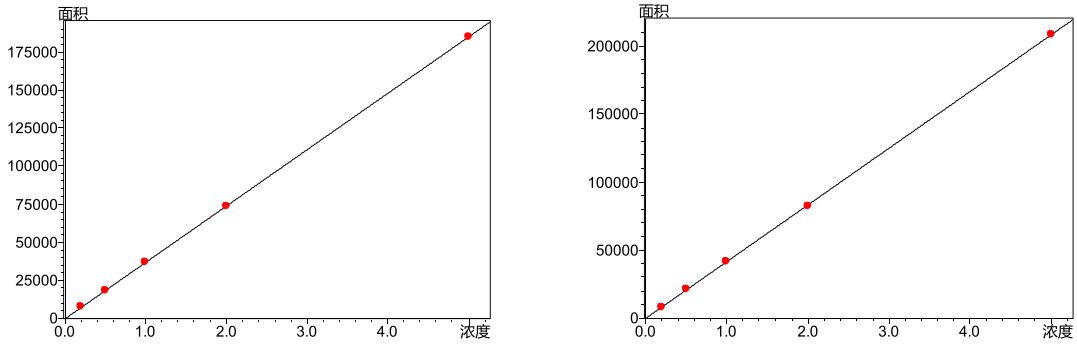

图 3　校准曲线（左：5- 羟甲基糠醛；右：5- 甲基糠醛）

表 3　两种糠醛类化合物相关系数及检出限

No.	化合物名称	回归系数 R^2	准确度（%）	检测限（mg/L）	定量限（mg/L）
1	5- 羟甲基糠醛	0.9999	98.2-100.3	0.11	0.33
2	5- 甲基糠醛	0.9999	97.3-100.5	0.13	0.39

3.3 重复性试验

取 1.0 mg/L 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 4。结果表明：各组分保留时间 RSD% 在 0.025%-0.057% 之间，峰面积 RSD% 在 0.057%-0.072% 之间，方法重复性良好，仪器精密度良好。

表 4　重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积 RSD(%)	保留时间 RSD(%)
1	5- 羟甲基糠醛	0.057	0.025
2	5- 甲基糠醛	0.072	0.017

3.4 加标回收试验

取 5 g 市售的果干样品，按照上述样品前处理方法处理后，分别进行 0.5 μg/mL、1.0 μg/mL 和 2.0 μg/mL 三个浓度各 3 份平行进行加标回收考察，回收率结果见表 5。

测试结果显示：样品加标回收率在 92.0%~97.2% 之间，回收率高，重现性好。

表 5　样品加标实验结果

No.	化合物	样品含量 μg/mL	0.5 μg/mL 加标量		1.0 μg/mL 加标量		2.0 μg/mL 加标量	
			测得量 μg/mL	回收率（%）	测得量 μg/mL	回收率（%）	测得量 μg/mL	回收率（%）
1	5- 羟甲基糠醛	0.273	0.469	93.8	0.951	95.1	1.943	97.2
2	5- 甲基糠醛	1.142	0.462	92.4	0.962	96.2	1.839	92.0

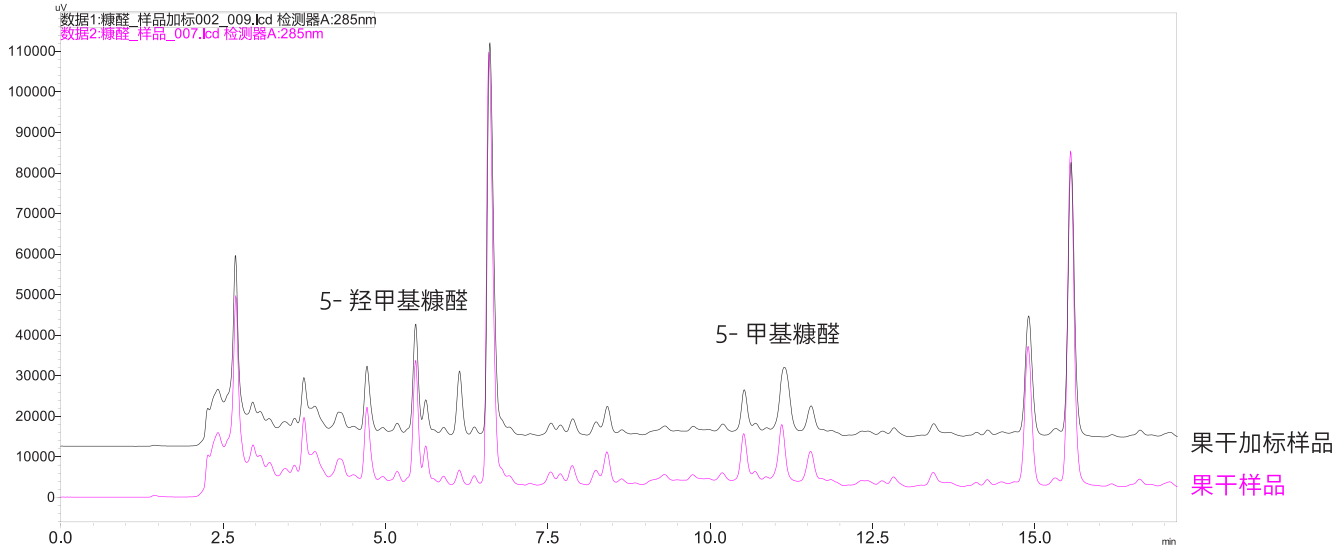

图 4　市售果干样品和样品加标色谱图

结论

本方法采用甲醇 -0.02 mol/L 乙酸铵溶液超声提取水果制品中的 5- 羟甲基糠醛和 5- 甲基糠醛，前处理方便快捷。采用 Prominence Plus LC-20 系列高效液相色谱仪进行二元高压梯度洗脱，干扰少且方法稳定，检出限和定量限低于标准方法，能够有效的监测水果制品中糠醛类化合物含量。

岛津企业管理（中国）有限公司 –分析中心
Shimadzu (China) Co., LTD. – Analytical Applications Center
Email: dr_jin@shimadzu.com.cn　Tel: 86(21)34193983　http://www.shimadzu.com.cn