

# 同位素稀释 - 顶空气相色谱质谱法测定食品中烷基咪喃类化合物

## GCMS-440

**摘要：** 本文使用同位素稀释 - 顶空 - 气相色谱质谱法建立了一种测定食品中 6 种烷基咪喃类化合物的方法。取适量样品，加入氘代同位素内标溶液，顶空 50°C 恒温 20 min 后，经 Rtx-624 色谱柱分离后，采用 SIM 模式进行采集，内标法进行定量。在 2.5~100 ng 的浓度范围内，6 种烷基咪喃类化合物标准曲线性相关系数均大于 0.999，6 种烷基咪喃类化合物最低检出限在 0.005 ~0.064 ng 之间；在 50 ng 的加标浓度下平行处理 6 次，6 种烷基咪喃类化合物的平均回收率在 86.2~103.1% 之间，其重复性 RSD% 结果在 2% 以下。本方法方便简单且灵敏度高，可用于食品中 6 种烷基咪喃类物质的检测。

**关键词：** 同位素稀释 顶空进样 气相色谱质谱联用仪 食品 烷基咪喃

咪喃及烷基咪喃类物质是一类无色、易挥发的小分子化合物，具有麻醉和刺激性，有毒且易燃，吸入后可头痛、头晕、恶心、呼吸衰竭。国际癌症研究机构（IARC）研究认为，咪喃对人类具潜在的致癌性，并将咪喃归类为 2B 组致癌物。美国食品药品监督管理局（USFDA）和欧盟食品安全局（EFSA）等机构也发现食品中存在咪喃。咪喃可由抗坏血酸、氨基酸、碳水化合物、不饱和脂肪酸等前提物质产生，广泛存在于咖啡、罐头等食品中。而烷基咪喃（如 2-甲基咪喃、3-甲基咪喃等）与咪喃性质类似，都可能由食品在热加工过程中产生，且来源于食品中咪

喃的形式相同，对任何动物具有类似的毒性。

目前，食品中咪喃类化合物的检测方法主要有顶空 - 气相色谱质谱联用法（HS-GCMS）和固相微萃取 - 气相色谱质谱联用法（SPME-GCMS），其中 HS-GCMS 法是 FDA 测定食品中咪喃含量的指定方法。

本文利用岛津 AOC-6000 Plus 自动进样器的顶空进样方式结合 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪建立了食品中 6 种烷基咪喃类物质的检测方法，该方法简单、快速、可靠，可为食品中烷基咪喃类物质的检测提供了一种新的手段。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX  
AOC-6000 Plus 自动进样器

### 1.2 分析条件

#### 1.2.1 顶空分析条件

平衡温度：50°C	进样量：1 mL
进样针温度：70°C	吹扫气洗针时间：1 min
平衡时间：20 min	

#### 1.2.2 GCMS 条件

色谱柱：SH-Rtx-624, 30 m×0.25 mm×1.40 μm	
升温程序：40°C (2 min)_5°C /min_70°C _20°C /min_210°C _40°C /min_250°C (10 min)	
进样口温度：250°C	离子源温度：230°C
进样方式：分流进样（分流比：10:1）	色谱 - 质谱接口温度：280°C
线速度：36.1 cm/sec	采集方式：SIM，化合物信息见表 1。

表 1 烷基呋喃类化合物信息

No.	化合物名称	化合物英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	D4- 呋喃	d4-funan	6142-90-1	2.800	72	42
2	呋喃	funan	110-00-9	2.800	68	39
3	D6-2- 甲基呋喃	d6-2-methylfunan	-	4.742	88	58
4	2- 甲基呋喃	2-methylfunan	534-22-5	4.792	82	53、81
5	D3-3- 甲基呋喃	d3-3-methylfunan	-	5.092	85	56
6	3- 甲基呋喃	3-methylfunan	930-27-8	5.125	82	53、81
7	D5-2- 乙基呋喃	D5-2-Ethylfuran	-	7.592	101	55
8	2- 乙基呋喃	2-Ethylfuran	3208-16-0	7.683	81	96
9	D3-2,5- 二甲基呋喃	d3-2,5-dimethylfunan	-	7.808	99	98、46
10	2,5- 二甲基呋喃	2,5-dimethylfunan	625-86-5	7.858	96	95、53
11	D11-2- 戊基呋喃	d11-2-Pentylfuran	-	12.883	149	83
12	2- 戊基呋喃	2-Pentylfuran	3777-69-3	12.958	138	81

## ■ 样品前处理

准确称取 1 g 样品（精确至 0.001 g），加至 20 mL 顶空瓶中，并加入 10 mL 30% 的氯化钠溶液解样品，然后加入 50  $\mu$ L 浓度为 1  $\mu$ g/mL 的内标混合溶液，并压紧顶空瓶盖，混合均匀，供 HS-GCMS 分析。

备注：因呋喃类物质的易挥发性，整个称样、加溶剂、内标过程均将顶空瓶置于冰浴中完成。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 烷基呋喃类化合物标准样品色谱图

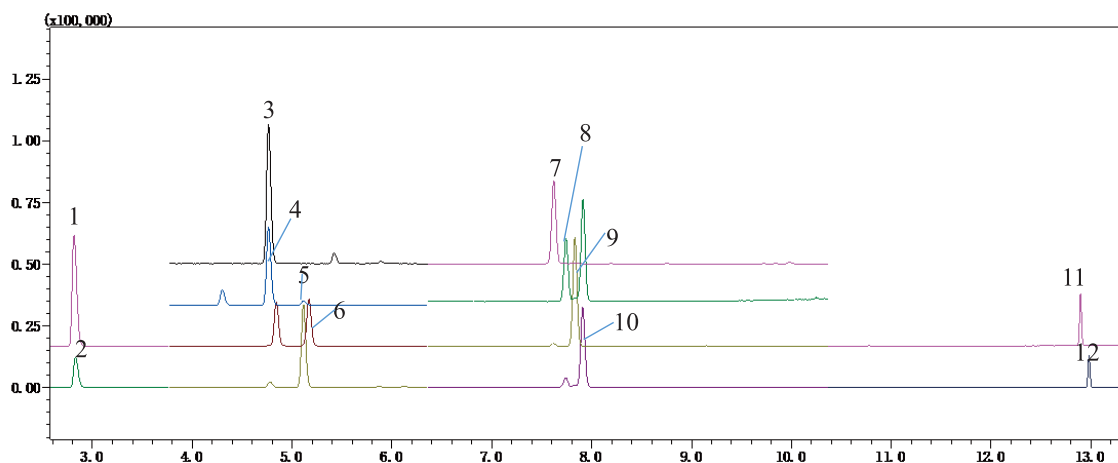


图 1 烷基呋喃类化合物标准品色谱图（质量浓度 10 ng）

### 3.2 标准曲线和检出限

用纯水溶液配置系列浓度为 0.05、0.1、0.2、1.0、2.0  $\mu\text{g/mL}$  的 6 种烷基呋喃类化合物混合标准溶液，并分别吸取 50  $\mu\text{L}$  至事先移取 10 mL 30% 的氯化钠溶液的 20 mL 顶空瓶中，并迅速加入 50  $\mu\text{L}$  浓度为 1.0  $\mu\text{g/mL}$  的内标混合溶液，6 种烷基呋喃类化合物的质量浓度分别为 2.5、5、10、50、100 ng，封盖混匀后，顶空进样分析。以 6 种目标组分与对应内标物的浓度比为横坐标，目标组分与内标物的峰面积比为纵坐标，绘制标准曲线；同时按照 3 倍信噪比进行计算各化合物的仪器检测限。6 种烷基呋喃类化合物的质量色谱图及标准曲线图 2、图 3 所示；标准曲线信息及检出限见表 2。

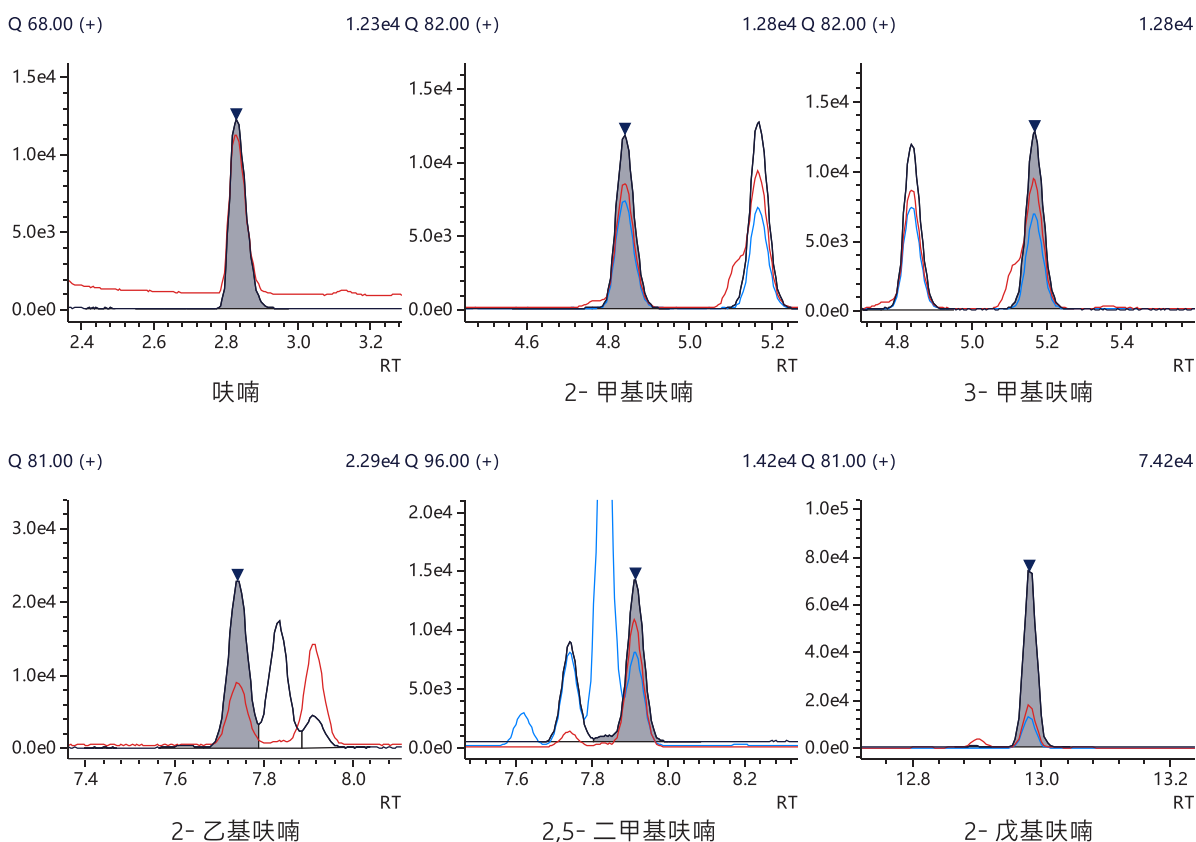
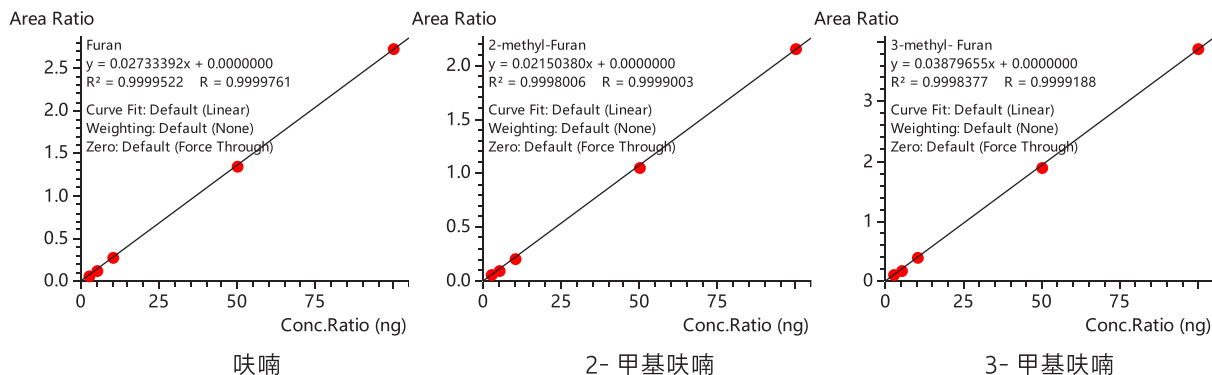


图 2 烷基呋喃类化合物质量色谱图（浓度 10 ng）



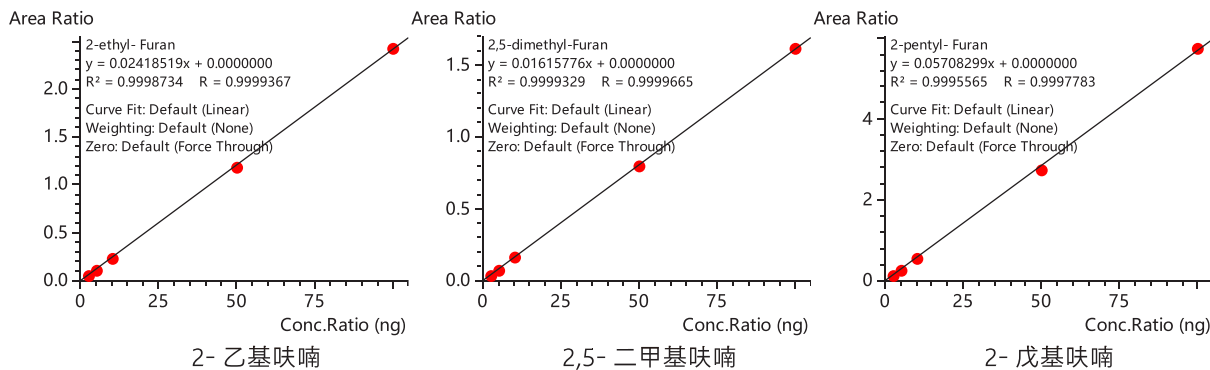


图 3 烷基呋喃类化合物标准曲线

表 2 烷基呋喃类化合物标准曲线信息及仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数	LOD (ng)
1	呋喃	0.9999	0.026
2	2-甲基呋喃	0.9999	0.021
3	3-甲基呋喃	0.9999	0.021
4	2-乙基呋喃	0.9994	0.005
5	2,5-二甲基呋喃	0.9999	0.064
6	2-戊基呋喃	0.9997	0.008

### 3.3 样品及回收率测试

取咖啡样品，加入一定量浓度的烷基呋喃类标准溶液混标，加标质量为 50 ng，每个加标浓度平行进行 6 次，并迅速加入同位素内标混合溶液，封盖混匀后，顶空进样分析。咖啡样品色谱图见图 4，咖啡样品和样品加标样品测试结果如表 3 所示。从表 3 可以看出，其回收率结果在 86.2~103.1% 之间，其重复性 RSD% 结果在 2% 以下。

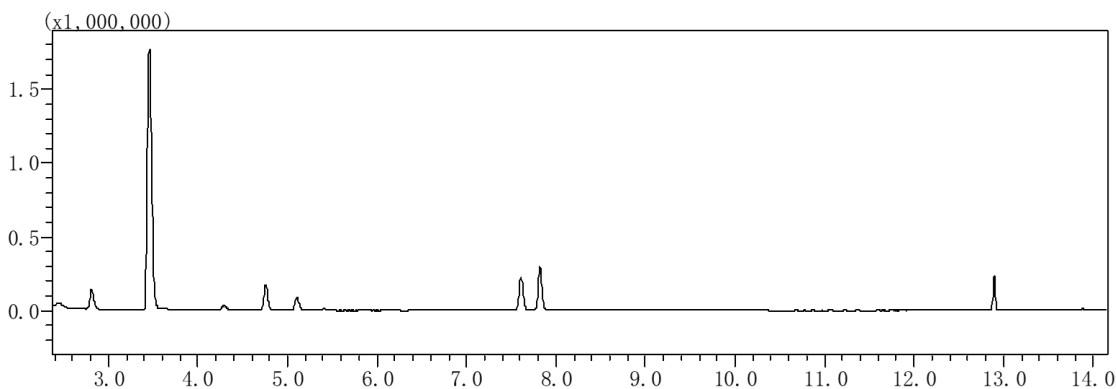


图 4 咖啡样品色谱图

表 3 加标回收率及重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	咖啡空白 (ng)	回收率 (%)	重复性 RSD%
1	咪喃	5.60	103.1	1.4
2	2- 甲基咪喃	4.45	94.1	1.4
3	3- 甲基咪喃	N.D	94.9	1.2
4	2- 乙基咪喃	N.D	92.7	1.3
5	2,5- 二甲基咪喃	N.D	92.9	1.5
6	2- 戊基咪喃	N.D	86.2	1.1

注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

采用岛津公司 AOC-6000 Plus 自动进样器的顶空进样技术结合 GCMS-QP2020 NX 气质谱联用仪对食品中 6 种烷基咪喃类物质进行了分析。该方法操作简单，在 2.5~100 ng 的浓度范围内，6 种烷基咪喃类化合物的标准曲线性相关系数均大于 0.999，6 种烷基咪喃类化合物最低检出限在 0.005 ng ~0.064 ng 之间；在 50 ng 的加标浓度下平行处理 6 次，6 种烷基咪喃类化合物的平均回收率在 86.2~103.1% 之间，其重复性 RSD% 结果在 2% 以下。本方法方便简单且灵敏度高，可用于食品中 6 种烷基咪喃类物质的检测。

岛津应用云

