



应用资料

气相色谱/质谱

作者：
Meng Yuan
PerkinElmer, Inc., USA

带捕集阱顶空- GC/MS 分析食 品中丁基化羟 基甲苯的残留

前言

丁基化羟基甲苯（简称 BHT，2,6-二叔丁基-4 甲酚）是一种常见的食品添加剂。BHT 广泛存在于多种食物中，例如黄油、肉类、谷物、口香糖、烘焙类食物、点心、脱水马铃薯和饮料。食品生产中，它常用于保持食物的气味、色泽和风味，这是由于 BHT 在脂肪或油脂中会优先被氧化，以避免食物腐败。

人类长期消耗 BHT 可能导致潜在的健康风险。目前，商家已经在美国国内申请 BHT 作为食品添加剂登记，美国食品与药品监督管理局(FDA)已经对此进行审核；

审核委员会认为现有资料未能证明在当前的浓度水平和使用方式下 BHT 对公众健康会有风险。然而，这种对公众安全的不确定性的存在迫使我们有必要进行额外的试验研究食品中 BHT 的含量。BHT 的化学性质使得它成为一种极好的防腐剂，但这也意味着其在摄入后有可能对人类健康产生影响。BHT 的氧化特性以及其代谢产物可能导致致癌性。有些人可能产生 BHT 代谢困难的问题，这将导致这些人的健康和行为发生改变。

本文将介绍一种快速、简单的分析方法来检测食品中的 BHT 含量。本方法选用顶空进样，因为这种设备可无需食品样品的制备而直接分析。顶空进样技术大大减少了分析时对溶剂的需求，也减少了其他的前处理步骤，从而降低了成本并且避免了提取过程过于复杂。本方法采用捕集阱用来富集顶空样品，增加了方法的灵敏度，从而能够得到较低的检测下限、缩小样品量。

分析仪器采用气相色谱质谱联用仪 (GC/MS)，以便从食品基质中众多的挥发性化合物中区分出 BHT 并且通过质谱图确证来对 BHT 进行定性定量分析。文中还阐述了仪器的校正与实际食品样品中 BHT 的含量分析。

实验部分

试验采用 PerkinElmer 的 TurboMatrix™顶空捕集阱匹配 Clarus® 680 GC/MS。顶空的传输线通过万用接头直接连在 Elite™-17MS 色谱柱上。样品在密封的小瓶中加热至 80°C 并保持 30 分钟，使 BHT 得以从食品样品中挥发到达顶空。利用自动顶空进样技术，BHT 气体从顶空瓶中被萃取出来，在捕集阱 (PerkinElmer® Air Toxics) 中富集后，进样到 GC/MS 进行分析。表 1 显示了带捕集阱顶空-GC/MS 系统的仪器参数设置。

校准标准溶液的制备

将 0.1 mL 的 1000 µg/mL BHT 标准溶液用甲醇稀释到 10 mL 配制成 10 ng/µL 的标准储备液。分别取 0.1 mL, 0.2 mL 和 0.5 mL 的 10 ng/µL BHT 标准溶液用甲醇稀释至 1 mL 配制 1 ng/µL, 2 ng/µL 和 5 ng/µL 的 BHT 标准工作溶液。分别取 0.02 mL, 0.05 mL 和 0.1 mL 的 1000 µg/mL BHT 标准溶液用甲醇稀释至 1 mL 配制 20 ng/µL, 50 ng/µL 和 100 ng/µL 标准工作溶液。

在顶空进样小瓶中装好标准工作溶液，顶空进样 1 µL 得到标准工作曲线。校准标准物质为 1, 2, 5, 10, 20, 50, 及 100 ng，每天更新。

每种实际食品样品都从上海的市场购买，分别取 1g 放入顶空进样小瓶分析。所有的顶空进样小瓶均立即密封，然后转移至带捕集阱顶空进样装置上进行分析。

结果与讨论

仪器的校正包含工作曲线中的七个校正浓度；校准曲线的响应是线性的 (见图 2)。此外，在校准曲线范围内仪器方法是精确的，相对标准偏差分别为 3.2% (1 ng, n=5) 和 1.9% (10 ng, n=5)。

图 1 是一张对 100 ng BHT 标准溶液进行质谱分析时的提取离子色谱图，所提取的离子为 m/z 205。图 2 显示了 BHT 的质谱图，这与 NIST®谱库中 BHT 的标准图谱一致。

仪器系统校准后，对五种实际食品样品中 BHT 的含量进行分析，它们分别是饼干、咖啡粉奶精 (速溶咖啡伴侣)、方便面、香肠和茶叶。BHT 在各样品中的浓度检测结果见表 3。BHT 在本次实验食品样品中的浓度低于本定量曲线的最低值 1 ng/g，但在图 3 中可以看出 BHT 的色谱峰在样品谱图中依然很好辨认。每个样品均重复分析 3 次，色谱峰面积具有良好的重现性 (表 3)，这说明该方法即使在低于本定量曲线最低值时仍然具有良好的精确性。

结论

BHT 是一种常见的食品添加剂用以防止食品腐败。对 BHT 进行分析有利于提高食品质量及饮食安全。但是食品基质复杂，需要消耗大量时间对其进行制备与分析。本方法使用顶空技术切实减少了样品的制备时间，降低了分析的成本与劳动力消耗。根据对标准物质和多种实际食品样品的分析，可知本方法在减少样品制备成本的同时，其灵敏度和精确性良好。Clarus® 600 GC/MS 系统配有快速冷却 GC 柱温箱，可增加分析通量、提高效率。质谱的数据为样品中 BHT 的确证提供了有效依据。

参考文献

1. Database of Select Committee on GRAS Substances (SCOGS) Reviews-Butylated Hydroxytoluene (BHT), available from <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/fcn/fcnDetailNavigation.cfm?rpt=scogsListing&id=41>

2. 表 1. 仪器参数

进样系统	PerkinElmer TurboMatrix HS-40 Trap	气相色谱仪	PerkinElmer Clarus 680 GC
进样针温度	90℃	顶空接口	万用接口
传输线温度	110℃	入口温度	150℃
柱温箱温度	80℃	柱温箱程序升温初始温度	50℃
捕集阱 低温	40℃	滞留时间 1	1 分钟
捕集阱 高温	280℃	升温速率 1	25 °C/分钟 至 280 °C
干燥时间 (氦气)	5 分钟	滞留时间 2	1.8 分钟
捕集时间	6 分钟	真空补偿	开启
解吸附时间	0.5 分钟	顶空控制	开启
恒温时间	30 分钟	色谱柱	Elite-17ms 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm
加压时间	1 分钟	载气	氦气
衰减时间	2 分钟	质谱仪	PerkinElmer Clarus 600 MS
柱压力	17psi	扫描质量范围	45-300 u
小瓶内压力	35psi	溶剂延迟时间	0.1 分钟
解吸附压力	10psi	扫描时间	0.20 秒
万用毛细管柱接头	Part No. N9302149	扫描间延迟时间	0.02 秒
传输线	Fused Silica 2 m x 320 μm	传输线温度	240 °C
		源温度	200 °C
		倍增器电压	500 V

表 2. BHT 的仪器 GC/MS 参数

物质参数	保留时间 (分钟)	定量离子	定性离子 1	定性离子 2	%RSD (n=5, 1 ng)	%RSD (n=5 at 10 ng)	r ²
BHT	7.6	205	220	57	3.2	1.9	0.998

表 3. 食品样品中 BHT 的%RSD

样品	1 克样品中 BHT 的含量 (ng/g)	重 复 1 (ng/g)	重 复 2 (ng/g)	平 均 值 (ng/g)	%RSD
饼干	0.65	0.55	0.54	0.58	10.5
咖啡粉奶精 (速溶咖啡伴 侣)	0.66	0.73	0.69	0.69	5.1
方便面	0.67	0.67	0.7	0.68	2.5
香肠	0.67	0.53	0.56	0.59	12.6
茶叶	0.62	0.54	0.53	0.56	8.8

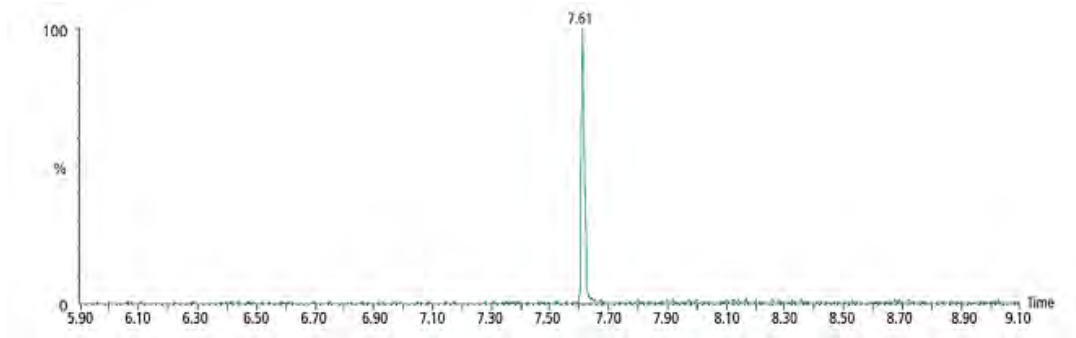


图 1. 100 ngBHT 标准溶液进样色谱图

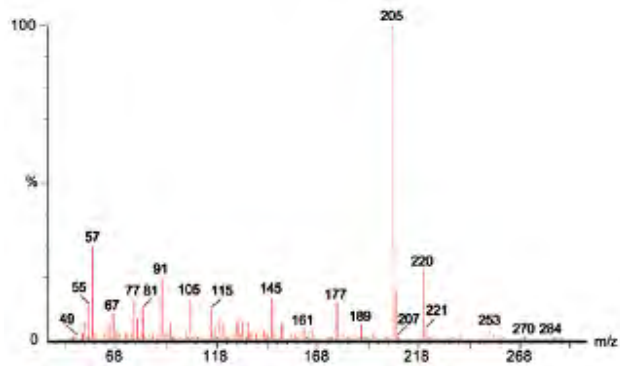


图 2. 扣除背景后的 BHT 质谱图

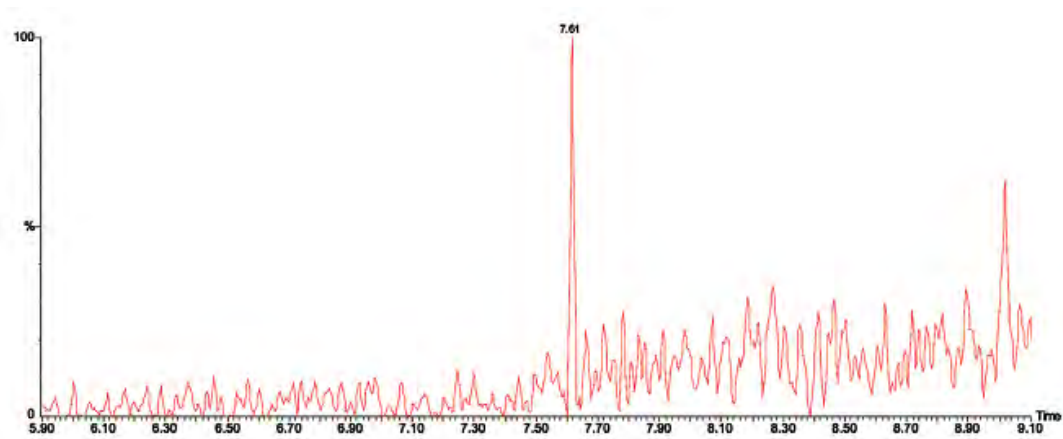


图 3. 标准方便面样品分析中 BHT 的色谱图

PerkinElmer, Inc.

大中华区总部

地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编：201203

电话：(021) 3876 9510

传真：(021) 387 91316

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问 <http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

©2010 PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer徽标和外观设计是PerkinElmer的注册商标。文中提及的其它非PerkinElmer及其子公司所有的其它商标均为其各自所有者的财产。PerkinElmer保留随时更改此文档的权利，恕不另行通知。对于编辑、图片或排版错误概不承担任何责任。