

顶空-气相色谱-质谱法测定婴幼儿米粉中的脂类降解产物

陈树东, 蔡玮红, 林晓佳, 何敏恒, 许丽珠, 黄金凤*

(广州质量监督检测研究院, 国家加工食品质量监督检验中心(广州), 广州 511447)

摘要: **目的** 建立婴幼儿米粉中 13 种脂类降解产物的顶空-气相色谱-质谱测定方法。**方法** 样品经水溶解分散后, 选择顶空平衡温度和时间分别为 80 °C 和 25 min, 经 DB-624 毛细管色谱柱分离, 采用气相色谱-质谱仪进行分析, 以保留时间对化合物离子定性, 以内标法定量。**结果** 13 种目标化合物在浓度范围 2.0~2000 µg 内线性关系良好, 相关系数(r^2)均大于 0.999。13 种脂类降解产物平均加标回收率为 82.4%~114.7%, 相对标准偏差在 3.65%~8.66%之间。方法的检出限为 0.001~0.10 mg/kg。**结论** 该方法准确灵敏、简单快速, 可适用于婴幼儿米粉中脂类降解产物的检测。

关键词: 脂类降解产物; 婴幼儿米粉; 顶空; 气相色谱-质谱法

Determination of lipid degradation products in infant rice flour by headspace-gas chromatography-mass spectrometry

CHEN Shu-Dong, CAI Wei-Hong, LIN Xiao-Jia, HE Min-Heng, XU Li-Zhu, HUANG Jin-Feng*

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou 511447, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 13 kinds of lipid degradation products in infant rice flour by headspace-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS). **Methods** Samples were dissolved and dispersed with water, and pretreated by headspace equilibration at 80 °C for 25 min for equilibrium, separated with DB-624 capillary column, and then detected by GC-MS. The qualitative and quantitative analysis of compounds were conducted by retention time and the internal standard method, respectively. **Results** Thirteen kinds of target compounds had good linear relationships in the range of 2.0~2000 µg/kg with correlation coefficients (r^2) greater than 0.999. The average recoveries of 13 kinds of lipid degradation products were between 82.4% and 114.7%, and the relative standard deviations (RSDs) were between 3.65% and 8.66%. The limits of detections (LODs) were 0.001~0.10 mg/kg. **Conclusion** The method is accurate, sensitive, simple and rapid, which can be used for the determination of lipid degradation products in infant rice flour.

KEY WORDS: lipid degradation products; infant rice flour; headspace; gas chromatography-mass spectrometry

基金项目: 广东省质量技术监督局科技项目(2015cz14)

Fund: Supported by the Scientific and Technological Project of Administration of Quality and Technology Supervision of Guangdong Province (2015cz14)

*通讯作者: 黄金凤, 高级工程师, 主要研究方向为食品营养与安全检测技术。E-mail: sysuhjf@aliyun.com

*Corresponding author: HUANG Jin-Feng, Senior Engineer, Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), No.1-2 Zhujiang Road, Chaotian Industrial Area, Shilou, Panyu District, Guangzhou 510110, China. E-mail: sysuhjf@aliyun.com

1 引言

婴幼儿米粉是指母乳或婴儿配方食品不能满足婴儿的营养需要时用来补充婴幼儿营养的辅助食品。它以大米为主要原料, 以蔬菜、水果、蛋类和肉类等为选择性配料, 同时加入钙、磷、铁等矿物质、维生素、乳粉、植物油、肉粉、二十二碳六烯酸(docosahexaenoic acid, DHA)及二十碳四烯酸(arachidonic acid, AA)等加工制成^[1]。在加工和存放过程中, 婴幼儿米粉中的不饱和脂肪酸和脂质容易发生氧化、降解, 形成高活性自由基, 从而破坏米粉中的营养成分, 影响米粉的风味和香味, 改变原有颜色, 降低其营养价值, 甚至不能食用^[2-4], 这会对婴幼儿的营养与健康造成影响, 并给生产企业带来较大损失^[5]。

不饱和脂肪酸和脂质的氧化、降解产物主要为醛酮类物质。Lloyd 等^[6,7]研究表明, 婴幼儿乳粉贮藏后醛类化合物中的己醛和壬醛浓度显著增加; 乳粉中的己醛含量应小于 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 如果己醛含量达到 600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 或者壬醛含量超过 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 乳粉将产生明显异味。因此, 脂类降解产物的含量可作为婴幼儿米粉脂类物质降解程度的依据之一。本研究选取戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、糠醛、苯甲醛、1-戊醇、1-己醇、2-庚酮、2-壬酮和 2-戊基呋喃 13 种脂类降解产物作为研究对象, 表征婴幼儿米粉脂类物质的降解程度。

脂类降解产物中的醛类和酮类的分子质量小、挥发性强, 因此检测时容易受基质干扰。目前国内关于婴幼儿米粉中脂类降解产物的检测研究还未见报道, 国外的相关研究也很少或只针对己醛等 1~2 种降解产物^[8-11]。迄今为止, 我国也尚未颁布有关婴幼儿米粉中脂类降解产物的相关规范和标准。顶空-气相色谱-质谱法(headspace-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS)可实现对多种挥发性有机物同时进行富集、分离、定性和定量检测, 且操作简单、方便、高效。本研究根据婴幼儿米粉的特点, 通过优化试验条件, 建立了 HS-GC-MS 测定婴幼儿米粉中 13 种脂类降解产物的定性和定量检测方法。

2 材料与方 法

2.1 仪器与材料

Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪、Agilent 7697A 顶空进样器(美国 Agilent 公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); DB-624 毛细管气相色谱柱(60 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$, 1.40 μm); 顶空瓶(20 mL, Agilent 公司)。

市售 10 种不同品牌婴幼儿米粉(分别以编号 1#~10# 表示)。

2.2 标准品与试剂

苯甲醛(纯度 99.6%)、戊醛(纯度 99.5%)、1-戊醇(纯度

99.5%)、1-己醇(纯度 99.0%)、己醛(纯度 97.7%)、1-庚醛(纯度 98.1%)、2-庚酮(纯度 99.0%)、辛醛(纯度 99.2%)、壬醛(纯度 98.0%)、2-壬酮(纯度 99.0%)、糠醛(纯度 99.7%)及己酸乙酯(纯度 98.0%), 均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品; 癸醛(纯度 98.0%)及 2-戊基呋喃(纯度 98.0%), 购自上海 CNW 公司产品。

2.3 实验方法

2.3.1 标准溶液配制

标准储备液(各为 1.0 mg/mL): 分别准确称取各目标化合物和内标物己酸乙酯 25 mg , 置于 25 mL 棕色容量瓶中, 用丙酮溶解、定容。于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存, 至少可保存 1 个月。

13 种目标化合物混合标准溶液(各为 10 mg/L): 移取各标准储备液各 1 mL, 置于 100 mL 棕色容量瓶中, 用丙酮定容, 现配现用。

标准工作曲线配制: 准备好 5 个 20 mL 顶空瓶, 分别准确加入 10 mL 超纯水, 加入 3.5 g 氯化钠和 50 μL 10 mg/L 己酸乙酯内标物溶液(相当于 0.5 μg), 再分别加入 10、20、50、100 和 500 μL 10 mg/L 的 13 种目标化合物混合标准溶液于顶空瓶中(相当于 13 种目标化合物的含量分别为 0.1、0.2、0.5、1.0 和 5.0 μg), 加盖密封, 待测。

2.3.2 样品前处理

由于待测目标物为挥发性物质, 因此称取样品前将未开封的样品置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷藏 4 h 以上。准确称取 1 g(精确至 1 mg)样品于 20 mL 顶空瓶中, 加入 10 mL 超纯水, 再加入 3.5 g 氯化钠和 50 μL 质量浓度为 10 mg/L 的己酸乙酯内标溶液(相当于 0.5 μg), 盖上瓶盖轻轻摇匀, 静置 10 min, 然后置于自动顶空进样器上完成顶空萃取和分析。

2.3.3 仪器条件

(1) 色谱条件

DB-624 色谱柱(60 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$, 1.40 μm); 进样口温度为 200 $^{\circ}\text{C}$; 升温程序: 初始柱温 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min; 载气为高纯氮气(纯度 99.999%), 流量: 1.0 mL/min ; 分流进样, 分流比为 50:1; 溶剂延迟: 6.0 min。

(2) 质谱条件

电子电离源(electron ionization, EI), 70 eV; 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 定性时采用全扫描模式, 扫描范围 20~200 m/z ; 定量时采用选择离子监测模式, 各目标化合物的保留时间和特征离子见表 1。

(3) 顶空进样条件

炉温: 80 $^{\circ}\text{C}$; 定量环温度: 100 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度: 120 $^{\circ}\text{C}$; 平衡时间: 25 min。

表 1 13 种目标化合物和内标物的相对分子量、保留时间、定性及定量离子
Table 1 Relative molecular masses, retention times, qualitative and quantitative ions of 13 kinds of target compounds and internal standard

序号	化合物	相对分子量	保留时间(min)	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
1	戊醛 valeraldehyde	86.13	8.23	44,41,58,29	58
2	1-戊醇 1-pentanol	88.15	9.54	42,53,70,41	53
3	己醛 caproaldehyde	100.16	10.13	56,44,41,47	56
4	糠醛 furfural	96.08	11.27	96,95,39,28	96
5	1-己醇 hexyl alcohol	102.17	11.37	56,43,69,42	56
6	2-庚酮 2-heptanone	114.19	11.77	43,58,71,114	58
7	庚醛 heptaldehyde	114.19	11.93	70,43,44,55	70
8	2-戊基呋喃 2-pentylfuran	138.21	13.00	81,82,138,53	81
9	苯甲醛 benzaldehyde	106.12	13.43	105,106,77,51	56
10	辛醛 octanal	128.21	13.52	43,56,57,84	58
11	2-壬酮 2-nonanone	142.24	14.88	58,43,71,42	58
12	壬醛 1-nonanal	142.24	15.05	57,41,98,69	98
13	癸醛 decanal	156.27	16.67	57,41,70,82	70
14	己酸乙酯 ethyl caproate	144.21	13.09	88,99,43,60	88

3 结果与讨论

3.1 色谱柱的选择

比较了弱极性(HP-5MS)、中等极性(DB-624)和高极性(HP-INNOWAX)色谱柱对 13 种化合物和内标物的分离效果和响应情况。结果表明, 3 种色谱柱对大部分的目标物都有响应, 但在弱极性色谱柱上, 极性相对较大的目标物响应较差, 而在强极性色谱柱上虽然所有的目标物都能响应, 但分离效果无法满足实验要求, 而采用中等极性的 DB-624 色谱柱(60 m×0.25 mm, 1.40 μm), 固定液为 6%氰丙基苯基和 94%二甲基聚硅氧烷, 能够对 13 种目标物和内标物实现完全分离且响应较好, 故选择 DB-624 色谱柱。13 种目标物标准品和内标物的总离子流色谱图见图 1。

3.2 前处理条件的优化

基质效应一般是指相同浓度的目标物在纯溶剂中和基质中的响应存在差异。在顶空气体中, 各种目标物的含量不但与其本身的挥发性有关, 还与样品的基质有密切关系。溶解度大(即分配系数大)的组分基质效应更为明显^[12,13], 这在定量分析的不良影响中尤为突出。因此, 必须有效地消除样品的基质效应, 才能准确地进行定量分析。

在实际应用中常利用盐析作用来减少样品的基质效应, 利用盐析作用改变挥发性组分的分配系数有助于基质效应的消除^[14]。实验考察了加入 10 mL 超纯水的情况下,

标准物质的添加水平为 100 μg 时, NaCl 添加量分别为 0~5.0 g 时, 13 种目标化合物的回收率, 结果见图 2。结果显示, 当 NaCl 的加入量小于 1.0 g 时, NaCl 对回收率的影响很小, 继续加大 NaCl 的加入量时, 回收率明显提升, 当添加量超过 3.5 g 时, 回收率趋于平稳, 几乎不再提高, 并且 NaCl 在 20 °C 条件下, 饱和度为 36 g, 而 3.5 g NaCl 的用量使水溶液接近 NaCl 饱和溶液, 故样品前处理时选择添加 3.5 g NaCl。

内标法也是抵消基质效应的常用方法。理想内标物的性质应该与目标化合物接近, 在分析条件下, 保留时间与待测组分尽可能接近, 但又能与各目标化合物有效分离。一般情况下, 最理想的内标化合物是目标物的稳定同位素内标, 即氘代物, 但其制备成本高。经综合考虑, 选择己酸乙酯作为内标化合物。己酸乙酯性质稳定, 沸点为 167 °C, 在婴幼儿配方米粉中未检出该物质, 在实验条件下也能与目标分析物实现较好分离, 可作为实验的内标物。

3.3 顶空条件的优化

静态顶空提取过程是一个气-液平衡过程, 影响分析结果的因素主要有样品体积、平衡温度和平衡时间^[15]。

3.3.1 样品分散剂用量的优化

顶空样品瓶中的总样品体积对静态顶空色谱分析具有一定影响, 因为它直接决定气液两相的分配平衡。在一定的样品量下, 加入的超纯水量增大, 即总样品体积增大时, 气液两相体积比则减小, 从而影响了检测灵敏度^[16];

另一方面, 婴幼儿米粉的吸水性较强, 吸水后的膨胀程度会影响顶空时目标物的逸出, 故在称取一定量样品的情况下, 需要保证足够的超纯水充分溶解样品。本研究使用 20 mL 的顶空瓶, 称取 1 g 样品, 分别添加 2~15 mL 的超纯水和相应量的 NaCl, 通过加标回收进行研究(见图 3)。结果表明, 当水的加入量小于 5 mL 时, 样品无法完全分散, 回收率比较低且不稳定, 随着加水量的增加, 回收率逐步升高, 但当加入量超过 10 mL 时, 回收率基本不再提高, 而 10 mL 超纯水已经可以使 1.0 g 米粉完全分散。综合考虑, 选择 10 mL 超纯水作为样品分散剂。

3.3.2 平衡温度的优化

样品的平衡温度与蒸气压直接相关, 一般而言, 加热温度越高, 待测物从基体中释放到顶空中的量也越多, 检测灵敏度就越高^[17]。高平衡温度可以缩短低沸点物质的平衡时间, 但也可能造成某些组分的氧化或分解, 所以, 选择合适的平衡温度对静态顶空色谱分析是极其重要的。本研究比较了平衡温度分别为 35、40、50、60、70、80 和 90 °C 时 13 种目标物和内标物的灵敏度(见图 4)。结果表明, 在不改变其它实验条件的情况下, 目标分析物的灵敏度随着平衡温度的上升而有所提高。但是, 随着温度的上升和压力的

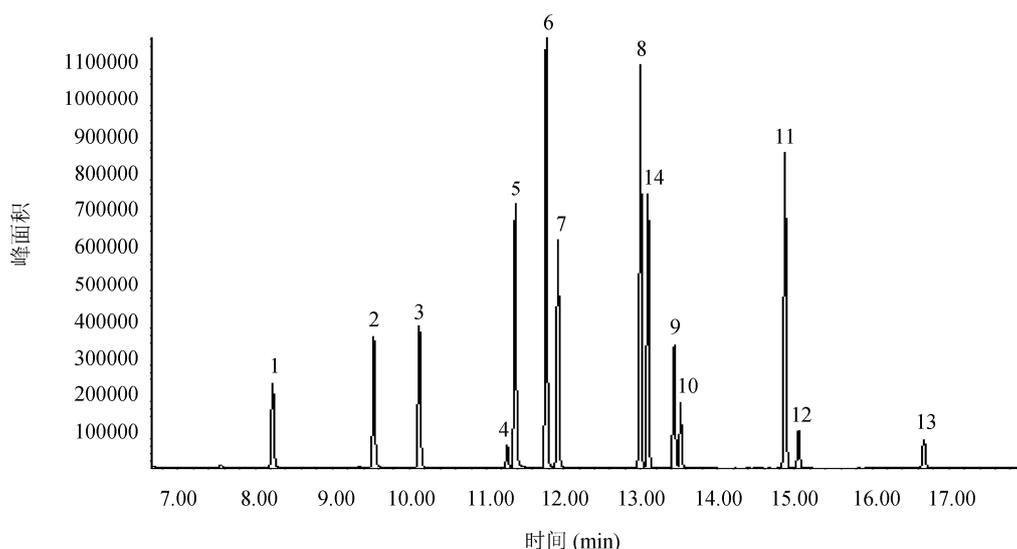


图 1 13 种目标化合物标准品和内标物的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of 13 kinds of target compounds and internal standard substance

注: 1. 戊醛(valeraldehyde), 2. 1-戊醇(1-pentanol), 3. 己醛(caproaldehyde), 4. 糠醛(furfural), 5. 1-己醇(1-hexyl alcohol), 6. 2-庚酮(2-heptanone), 7. 庚醛(heptaldehyde), 8. 2-戊基呋喃(2-pentylfuran), 9. 苯甲醛(benzaldehyde), 10. 辛醛(octanal), 11. 2-壬酮(2-nonanone), 12. 壬醛(1-nonanal), 13. 癸醛(decanal), 14. 己酸乙酯(ethyl caproate)(内标物)。

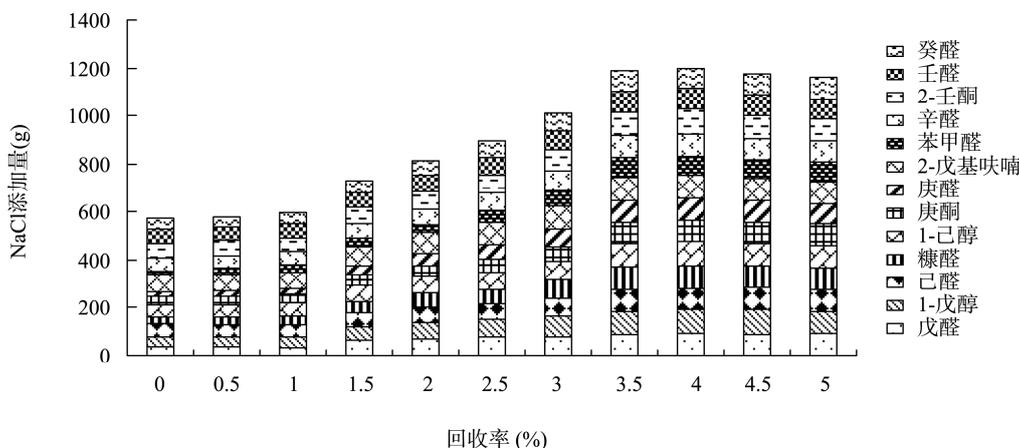


图 2 NaCl 添加量对 13 种脂类降解产物回收率的影响

Fig.2 Effect of NaCl addition amount on recovery rate of 13 kinds of lipid degradation products

增大,顶空瓶的气密性变差,进入色谱柱的水蒸汽含量过高,容易降低色谱柱的柱效和寿命。因此,在满足灵敏度要求的前提下,选择80℃作为顶空平衡温度。

3.3.3 平衡时间的优化

由于样品的性质不同,待测物达到气液两相平衡所需的时间也不同。一般来说,待测物的挥发性越强,加热温度越高,达到平衡的时间越短^[14]。实验比较了平衡温度为80℃时,10、15、20、25及30 min等不同平衡时间条件下的结果(见图5)。结果表明,随着平衡时间的增加,13种目标分析物和内标物的峰面积增加较快,25 min以后,峰面积的增加趋于平稳,表明已达到了气-液平衡,故最终选择25 min作为顶空平衡时间。

3.4 线性关系与检出限

在实验条件下,分别吸取系列浓度的13种目标化合

物混合标准工作溶液与同一浓度的内标溶液进行测定,以标准溶液浓度为横坐标(X),以标准峰面积为纵坐标(Y),进行线性回归分析。结果表明,二者的线性关系良好。并根据信噪比 $S/N=3$,计算得13种目标物的检出限(limit of determination, LOD),结果见表2。由表2可见,13种目标化合物在相应的浓度范围内线性关系良好,相关系数(r^2)均大于0.999,方法检出限为1.0~100.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3.5 方法的回收率和精密度

取同一空白样品,分别添加3个浓度水平的13种目标化合物混合标准溶液,然后按优化后的方法进行测定,每个浓度水平平行测定6次,计算各组分的相对标准偏差(RSD)和加标回收率,结果见表3。可见,在添加浓度范围内,13种目标化合物的回收率在82.4%~114.7%之间,相对

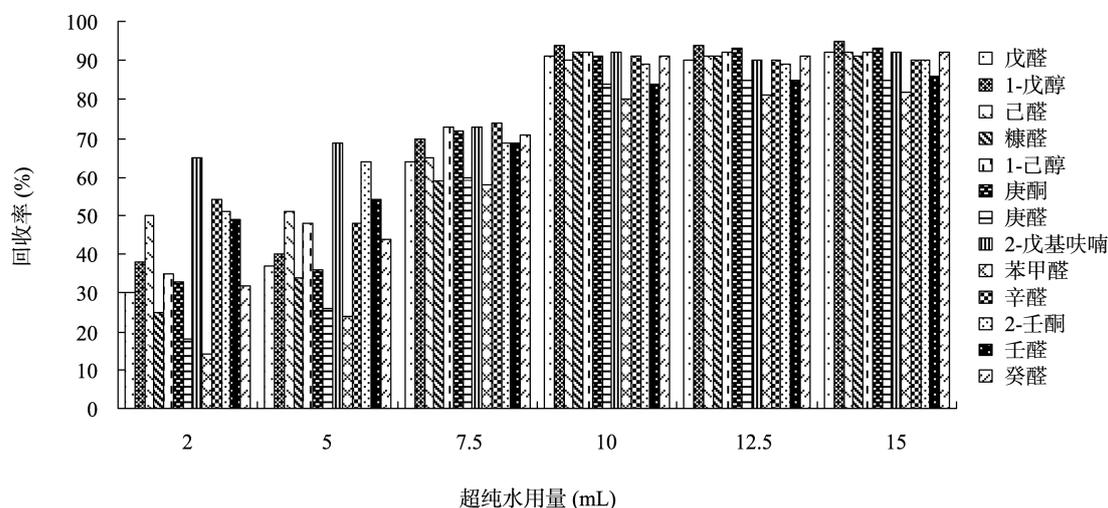


图3 超纯水用量对回收率的影响

Fig. 3 Effect of ultra-pure water addition amount on recovery rate of 13 kinds of lipid degradation products

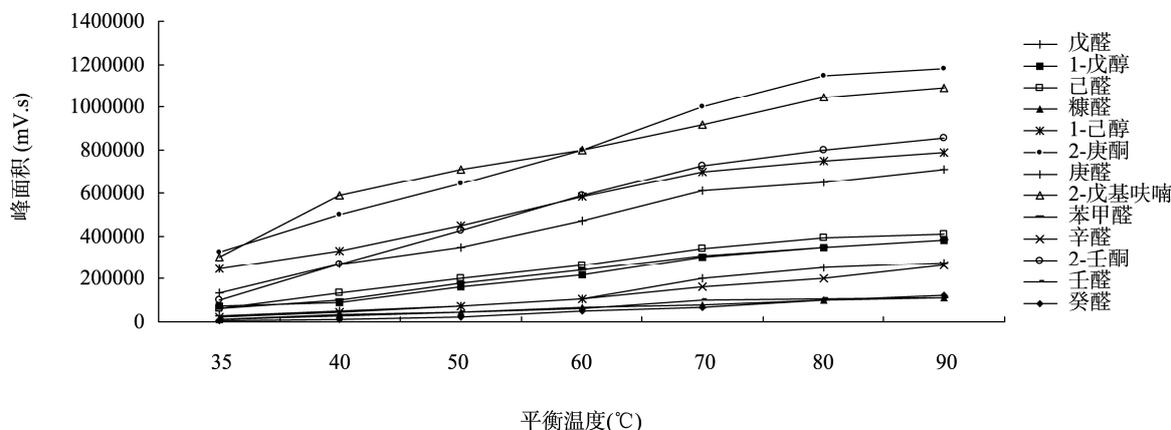


图4 平衡温度对峰面积的影响

Fig. 4 Effect of equilibrium temperature on peak area

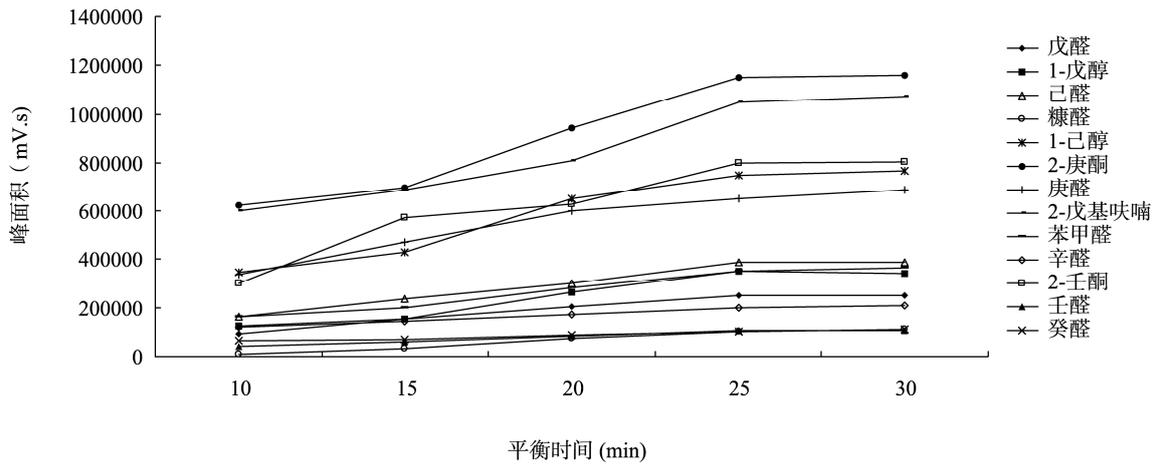


图 5 不同平衡时间对峰面积的影响
Fig. 5 Effect of different equilibrium time on peak area

表 2 标准曲线及检出限
Table 2 Calibration curve and LOD

序号	组分	回归方程	线性范围(μg)	相关系数(r^2)	检出限(μg/kg)
1	戊醛 valeraldehyde	$Y = 75348X - 3457$	20~2000	0.9999	10.0
2	1-戊醇 1-pentanol	$Y = 75348X - 3457$	20~2000	0.9998	10.0
3	己醛 caproaldehyde	$Y = 131140X - 7893.5$	20~2000	0.9998	10.0
4	糠醛 furfural	$Y = 8677.1X + 424.44$	100~5000	0.9998	100.0
5	1-己醇 hexyl alcohol	$Y = 97485X + 232.02$	20~2000	0.9999	10.0
6	2-庚酮 2-heptanone	$Y = 313405X - 17121$	10~2000	0.9999	5.0
7	庚醛 heptaldehyde	$Y = 237122X - 19351$	10~2000	0.9998	5.0
8	2-戊基呋喃 2-pentylfuran	$Y = 1160978.6X + 87594.3$	2.0~1000	0.9999	1.0
9	苯甲醛 benzaldehyde	$Y = 51212X + 2033.2$	20~2000	0.9997	10.0
10	辛醛 octanal	$Y = 74633X - 5316.7$	20~2000	0.9998	10.0
11	2-壬酮 2-nonanone	$Y = 353475X - 21823$	10~2000	0.9998	5.0
12	壬醛 1-nonanal	$Y = 36183X + 1015.4$	20~2000	0.9999	10.0
13	癸醛 decanal	$Y = 56002X + 4555.2$	20~2000	0.9992	10.0

表 3 13 种目标化合物的回收率和相对标准偏差(RSD)($n=6$)
Table 3 Recoveries and RSDs of 13 kinds of target compounds ($n=6$)

序号	组分	加标量(μg)	回收率平均值(%)±标准差(%)
1	戊醛 valeraldehyde	20	86.3 ± 3.65
		50	88.6 ± 7.87
		500	82.4 ± 2.91
2	1-戊醇 1-pentanol	20	90.4 ± 4.39
		50	96.3 ± 8.99
		500	88.6 ± 3.26

续表 3

序号	组分	加标量(μg)	回收率平均值($\%$) \pm 标准差($\%$)
3	己醛 caproaldehyde	20	94.7 \pm 4.68
		50	96.5 \pm 4.51
		500	103.4 \pm 6.57
4	糠醛 furfural	100	88.0 \pm 7.82
		200	82.8 \pm 4.85
		1000	96.6 \pm 9.17
5	1-己醇 hexyl alcohol	20	107.4 \pm 7.37
		50	92.7 \pm 4.82
		500	99.4 \pm 2.14
6	2-庚酮 2-heptanone	20	114.7 \pm 8.66
		50	103.5 \pm 3.06
		500	96.7 \pm 8.18
7	庚醛 heptaldehyde	20	82.6 \pm 7.29
		50	95.6 \pm 4.10
		500	90.0 \pm 3.89
8	2-戊基呋喃 2-pentylfuran	5	84.4 \pm 5.27
		20	89.5 \pm 4.35
		200	93.8 \pm 5.11
9	苯甲醛 benzaldehyde	20	103.4 \pm 3.87
		50	95.7 \pm 7.58
		500	99.6 \pm 6.49
10	辛醛 octanal	20	89.3 \pm 7.92
		50	94.6 \pm 5.07
		500	104.3 \pm 6.24
11	2-壬酮 2-nonanone	20	87.9 \pm 4.26
		50	91.4 \pm 5.23
		500	95.7 \pm 3.69
12	壬醛 1-nonanal	20	90.6 \pm 6.97
		50	94.3 \pm 3.42
		500	103.6 \pm 8.47
13	癸醛 decanal	20	108.6 \pm 4.74
		50	107.6 \pm 6.26
		500	99.5 \pm 8.08

标准偏差(RSD, $n=6$)在 3.65%~8.66%之间, 说明该方法具有良好的回收率与精密度。

3.6 样品测定

使用本方法测定了 10 种婴幼儿配方米粉样品, 检测结果见表 4。结果表明, 米粉样品中都能够检测到脂类降解

产物的存在, 部分样品中甚至能检测出多种脂类降解产物。其中的己醛和壬醛在所分析的 10 个婴幼儿配方米粉样品中都有检出, 且部分样品中含量较高(超过 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 说明己醛和壬醛是婴幼儿米粉中脂类和不饱和脂肪酸的主要降解产物。

表 4 10 种婴幼儿米粉样品中脂类降解产物的检测结果(单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 4 Determination results of lipid degradation products in 10 kinds of infant rice flour ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
戊醛	34.0	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1-戊醇	--	--	--	255	--	--	--	--	--	--
己醛	301	640	116	489	140	229	117	43.8	298	80.4
糠醛	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1-己醇	--	--	--	247	--	--	--	38.6	--	--
2-庚酮	--	--	--	94.2	--	--	--	--	--	--
庚醛	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
苯甲醛	--	--	--	--	--	--	--	122	--	--
2-戊基呋喃	--	--	--	17.8	--	--	--	--	--	--
辛醛	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
2-壬酮	--	--	--	107	--	--	--	17.7	--	--
壬醛	149	430	193	552	149	305	187	162	288	177
癸醛	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

注: --表示未检出。

4 结 论

本研究建立了一种测定婴幼儿米粉中脂类降解产物的顶空-气相色谱-质谱分析方法,同时对色谱柱、前处理条件及顶空条件进行了选择与优化。添加回收率试验结果表明,该方法的准确度和精密度较好。长期以来,婴幼儿米粉中脂类降解产物的问题一直未得到足够的重视和关注,该方法也可以为建立相关的规范或标准提供参考,对保障婴幼儿米粉的质量安全和风险评估具有积极意义。

参考文献

- [1] GB 10769-2010 食品安全国家标准 婴幼儿谷类辅助食品[S]. GB 10769-2010 National Food Safety Standard Cereal-based complementary foods for infants and young children [S].
- [2] Hamada JS. Characterization of protein fractions of rice bran to devise effective methods of protein solubilization [J]. *Cereal Chem*, 1997, 74: 662-668.
- [3] 鲍忠定, 许荣年, 郑林. 延长营养米粉保质期的研究[J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(10): 5-8. Bao ZD, Xu RN, Zheng L. Extending shelf life of nutritional rice flour [J]. *Food Res Dev*, 2015, (10): 5-8.
- [4] 吴阳, 徐树来, 郑雨, 等. 我国婴幼儿米粉发展现状、存在问题及发展对策[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(2): 607-612. Wu Y, Xu SL, Zheng Y, *et al.* Development status, problems and countermeasures of the infant ricecereal in China [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(2): 607-612.
- [5] Takenaga F, Itoh S, Tsuyuki H. Changes in total lipids and DHA in DHA-enriched infant milk powder during storage [J]. *Food Pre Sci*, 1998, 24(3): 173-181.
- [6] Lloyd MA, Hess SJ, Drake MA. Effect of nitrogen flushing and storage temperature on flavor and shelf-life of whole milk powder [J]. *J Dairy Sci*, 2009, 92(6): 2409-2422.
- [7] Lloyd MA. Flavor and stability of whole milk powder [D]. Raleigh: North Carolina State University, 2008.
- [8] Bardsley R. Determination of hexanal in foods utilizing dynamic Headspace GC/MS [C]. Pittcon, 2015.
- [9] García-Llatas G, Lagarda MJ, Romero F, *et al.* A headspace solid-phase microextraction method of use in monitoring hexanal and pentane during storage: application to liquid infant foods and powdered infant formulas [J]. *Food Chem*, 2007, 101(3): 1078-1087.
- [10] Shin MG, Yoon SH, Rhee JS, *et al.* Correlation between oxidative deterioration of unsaturated lipid and n-hexanal during storage of brown rice [J]. *J Food Sci*, 1986, 51(2): 460-463.
- [11] 郝俊光, 杨理章, 樊伟, 等. 顶空衍生固相微萃取测定大米中醛类物质[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(9): 269-274. Hao JG, Yang LZ, Fan W, *et al.* Analysis of aldehydes in rice using solid-phase microextraction with on-fiber derivatization [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2014, 35(9): 269-274.
- [12] Garrido FA, Martínez Vidal JL, Fernández Moreno JL, *et al.* Compensation for matrix effects in gas chromatography-tandem mass spectrometry using a single point standard addition [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(23): 4798-808.
- [13] Kwon H, Lehotay SJ, Geis-Asteggiane L. Variability of matrix effects in liquid and gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticide residues after QuEChERS sample preparation of different food crops [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1270(24): 235-245.
- [14] 许瑛华, 朱炳辉, 钟秀华, 等. 顶空气相色谱法测定化妆品中 15 种挥发性有机溶剂残留[J]. *色谱*, 2010, 28(1): 73-77.

(责任编辑: 姚 菲)

- Xu YH, Zhu BH, Zhong XH, *et al.* Determination of 15 volatile organic compound residues in cosmetics by headspace gas chromatography [J]. *Chin J Chromatogr.* 2010, 28(1): 73-77.
- [15] Paraschivescu M, Alley E, French WR, *et al.* Determination of methanol in biodiesel by headspace solid phase microextraction [J]. *Bioresour Technol.* 2008, 99(13): 5901-5905.
- [16] 刘虎威. 气相色谱方法及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
Liu HW. Gas chromatographic method and its application [M]. Beijing: Chemical industry press, 2007.
- [17] 雷安亮, 钟其顶, 高红波, 等. 静态顶空-气相色谱法测定葡萄酒中主要香气成分研究[J]. *中国酿造*, 2009, (5): 147-151.
Lei AL, Zhong QD, Gao HB, *et al.* Determination of principal aroma components in wine by static headspace-gas chromatography [J]. *China Brewing*, 2009, (5): 147-151.

作者简介



陈树东, 工程师, 主要研究方向为食品 and 农产品质量分析检测技术。
E-mail: uu3g@163.com



黄金凤, 高级工程师, 主要研究方向为食品营养与安全检测技术。
E-mail: sysuhjf@aliyun.com