

基于SCIEX液相色谱-串联质谱技术测定蔬菜中的甲醛含量

Determination of Formaldehyde Content in Vegetables by SCIEX LC-MS/MS

郭琳琳，孙小杰，杨总，刘冰洁

Guo Linlin, Sun Xiaojie, Yang Zong, Liu Bingjie

SCIEX 中国

引言

甲醛(Formaldehyde)是一种广泛存在于环境中的有机化合物，可来源于天然代谢过程、环境污染以及某些人为因素。由于甲醛具有一定毒性，其残留水平一直受到食品安全监管部门的关注。对于蔬菜等高水分、复杂基质样品而言，建立一种灵敏、准确且选择性良好的检测方法具有重要意义。

然而，甲醛本身分子量仅为30 Da，挥发性较高，且不易在反相液相色谱条件下获得理想保留，因此直接采用色谱法测定存在较大困难。针对这一问题，衍生化结合质谱检测已成为甲醛分析的重要技术路线。2,4-二硝基苯肼能够与醛、酮类化合物迅速反应生成稳定的腙类衍生物，不仅提高了分析物的稳定性，同时显著增强了色谱保留和质谱响应，为痕量甲醛检测提供了可靠保障。

方法原理

该方法利用甲醛在酸性条件下与2,4-二硝基苯肼发生衍生化反应，生成稳定的甲醛-DNPH衍生物。随后通过盐析净化去除部分基质干扰，利用液相色谱实现目标物分离，并采用串联质谱多反应监测(MRM)模式进行检测，最终通过外标法建立标准曲线完成定量分析。

方法优势

与传统分光光度法或常规色谱分析方法相比，LC-MS/MS结合DNPH衍生化技术具有以下优势：

- **灵敏度高：**定量限可达到0.05 mg/kg，满足痕量分析需求；
- **选择性强：**基于MRM监测模式，可有效降低复杂基质干扰；
- **结果准确可靠：**采用多离子定性确认机制，提高分析结果可信度；
- **适用范围广：**可应用于叶菜类、茄果类及其他多种蔬菜样品中甲醛含量检测。

实验方法

1、色谱条件：

A相：2 mmol/L甲酸铵-0.01%甲酸水溶液；B相：2 mmol/L甲酸铵-0.01%甲酸甲醇溶液

色谱柱： C18(100 mm×2.1 mm，2.6 μm)

流速：0.3mL/min

梯度洗脱程序如表1所示。

表1. 梯度洗脱程序

Time/min	A/%	B/%
0.00	95	5
0.50	95	5
1.00	60	40
3.00	15	85
4.50	5	95
6.00	5	95
6.10	95	5
8.00	95	5

2、质谱条件：

离子化电压: -4500V	源温度 TEM: 550°C
气帘气 CUR: 30 psi	碰撞气 CAD: 8
雾化气 GS1: 70 psi	辅助气 GS2: 60 psi

表2. 化合物MRM离子对信息

ID	Q1	Q3	DP	CE
甲醛-DNPH衍生物-1	208.9	151.0	-30	-18
甲醛-DNPH衍生物-2	208.9	162.9	-30	-22
甲醛-DNPH衍生物-3	380.1	133.0	-30	-21

3、样品制备

样品经均质后，准确称取5 g于50 mL离心管中，加入10 mL DNPH衍生剂溶液和10 mL的缓冲溶液，充分混匀后在60 ℃条件下反应30 min，使样品中的甲醛充分转化为稳定衍生物。反应结束后冷却至室温，加入6 g氯化钠进行盐析处理，通过剧烈振荡促进目标物向有机相富集，再以4500 r/min离心5 min。离心后的上清液，经0.22 μm有机相滤膜过滤后直接用于LC-MS/MS分析[1]。

结果讨论

1、典型色谱图(见图1)

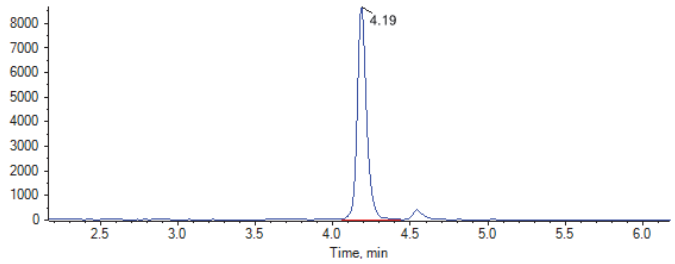


图1. 甲醛-DNPH衍生物的提取离子流图

2、方法的线性范围

通过配制甲醛浓度为0.025～2.50 μg/mL系列标准工作液建立工作曲线，以甲醛衍生物定量离子的峰面积为纵坐标，以对应浓度为横坐标进行线性回归分析。得到标准曲线相关系数0.99961，从而保证定量结果的准确性和可靠性。样品测定时，根据保留时间、离子丰度比及标准曲线对样品中的甲醛进行定性与定量分析。

3、方法的正确度和精密度

采用本方法对甲醛在白菜、番茄、土豆3种基质上进行添加回收实验。结果表明：确定低、中、高三个浓度作为添加浓度水平在0.05 mg/kg、0.5 mg/kg和5.0mg/kg，甲醛的回收率为82.5%~92.3%，相对标准偏差为4.1%~4.2%。以白菜、番茄、土豆3种蔬菜作为基质，分别添加甲醛标准品，进行三个水平[n=6]添加回收实验。方法的重复性限范围是0.0127 mg/kg -0.39mg/kg，再现性限范围是0.0152mg/kg-2.35mg/kg。

结论

基于2,4-二硝基苯肼衍生化和液相色谱-串联质谱检测技术建立的蔬菜中甲醛测定方法，充分利用衍生化技术改善目标物检测性能，并结合LC-MS/MS的高选择性和高灵敏度，实现了蔬菜样品中甲醛的准确定性与定量。该方法前处理过程简便，检测性能优异，定量限低，可满足食品安全监测、监督抽检以及风险评估等领域的应用需求，为蔬菜中甲醛含量检测提供了一种可靠、高效的技术解决方案。

参考文献

[1] T/HCAA 001-2022，蔬菜中甲醛含量的测定 液相色谱-质谱联用法[S]. 石家庄：河北省认证认可协会，2022.

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅 **https://sciex.com.cn/diagnostics** 。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2026 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-39708-A

SCIEX中国

北京分公司
北京市昌平区生命科学园科学园路
18号院A座一层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7201
传真：021-2419-7333

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话：020-8842-4017

全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897　官网：**sciex.com.cn**　官方微信：**SCIEX-China**