

“甲醛白菜”引热议！国标液相色谱法如何精准检出食品中的甲醛

前言：近期，河北张家口部分收购商在白菜运输前，将白菜根部蘸入甲醛溶液保鲜，此事引起了社会的广泛关注。甲醛对人体健康的影响包括嗅觉异常、刺激、过敏、肺功能异常、肝功能异常、免疫功能异常、中枢神经系统受影响、还可以损伤细胞内的遗传物质，是可疑致癌物。甲醛通过使蛋白质变性导致细胞损伤，长期接触可诱发肝功能异常、肾衰竭及癌症。本方法参照《GB 5009.307-2025 食品中甲醛的测定》，通过高效液相色谱法对甲醛进行柱前衍生测试。

一、溶液配制

磷酸缓冲溶液 (pH 2)：量取 16.6 mL 磷酸，用水稀释至 1L，得到溶液 A；再称取 71.63 g 磷酸氢二钠，用水溶解并稀释至 1L，得到溶液 B；分别量取 725 mL 溶液 A 和 275 mL 溶液 B，混匀备用。

2,4-二硝基苯肼溶液 (0.6 g/L)：称取 0.3 g 2,4-二硝基苯肼，用乙腈溶解并稀释至 500 mL，室温避光保存。

衍生液：取等体积的磷酸缓冲溶液和 2,4-二硝基苯肼溶液，混匀备用，临用现配。

甲醛标准储备液：甲醛标准溶液 (10 mg/mL 溶于水)。

甲醛标准中间液 A (1mg/mL)：吸取 1mL 的甲醛标准溶液 (10 mg/mL) 于 10 mL 的容量瓶中，用水稀释并定容至刻度，配制成 1 mg/mL 的甲醛标准中间液 A，2℃



~8℃避光保存，有效期 3 个月。

甲醛标准中间液 B (80 µg/mL): 吸取 0.8 mL 的甲醛标准中间液 A (1 mg/mL) 于 10 mL 的容量瓶中，用水稀释并定容至刻度，配制成 80 µg/mL 的甲醛标准中间液 B，2℃~8℃避光保存，有效期 3 个月。

甲醛标准系列溶液的配制：分别准确吸取甲醛标准中间液 B (80 µg/mL) 0 mL、0.050 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL 和 0.80 mL 于 50mL 塑料离心管中，准确加入 20 mL 衍生液，盖紧管盖，涡旋混匀，置于恒温水浴振荡器中，25℃ ±1℃振摇 1h，使其充分反应。振摇完后，向上述试液中立即加入 8g 氯化钠，涡旋混匀 30s，以 5000 r/min 离心 5min，取上层溶液于 20mL 容量瓶中；在离心管中再加入 10mL 乙腈，涡旋混匀 30s，以 5000 r/min 离心 5min，合并上层溶液，并用乙腈定容至刻度，混匀。经 0.45 µm 有机系滤膜过滤，供液相色谱测定。配制所得的标准系列溶液浓度分别为：0µg/mL、0.2µg/mL、0.40µg/mL、0.8µg/mL、1.6µg/mL、2.4µg/mL、3.2µg/mL。

二、样品前处理

取新鲜的白菜叶片、叶柄，用打碎机制成均匀试样，称取试样 2 g(精确至 0.01g)，置于 50 mL 塑料离心管中，准确加入 20 mL 衍生液，剩余步骤同甲醛标准系列溶液配置。

二、色谱条件：



仪器：Leaps 超高效液相色谱仪 (P40 输液泵、A10 自动进样器、C10 柱温箱、D10

紫外检测器)

色谱柱：Lotus C18 (4.6*250 mm, 5 μ m)

流动相：乙腈-水 (50: 50, 体积比)

流速：1 mL/min

检测波长：350 nm

柱温：30°C

进样量：20 μ L

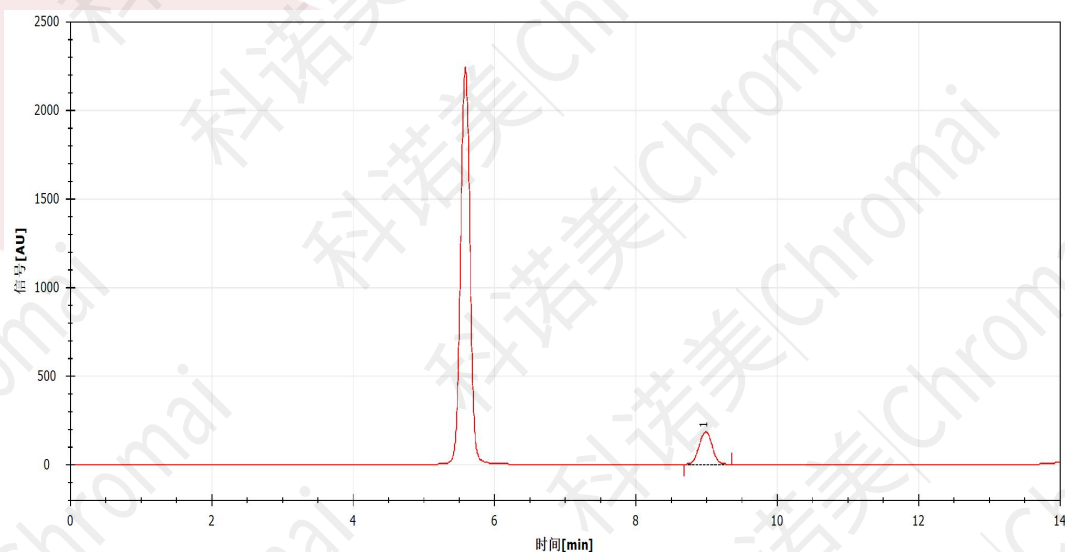


图 1 甲醛标准溶液衍生物谱图

三、线性及检出限

将 0 μ g/mL、0.2 μ g/mL、0.40 μ g/mL、0.8 μ g/mL、1.6 μ g/mL、2.4 μ g/mL、



3.2 $\mu\text{g/mL}$ 的甲醛标准系列溶液上机测试，以标准系列溶液的浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。由表 1 可知，甲醛在 0.2~3.2 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内线性关系良好，相关系数为 0.9999。检出限分别为 0.046 mg/kg 。

化合物	浓度范围 ($\mu\text{g/mL}$)	回归方程	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)	检出限 (mg/kg)
甲醛	0.2~3.2	$Y=726.42X-1.0126$	0.9999	0.0037	0.046

表 1 甲醛线性及检出限结果表

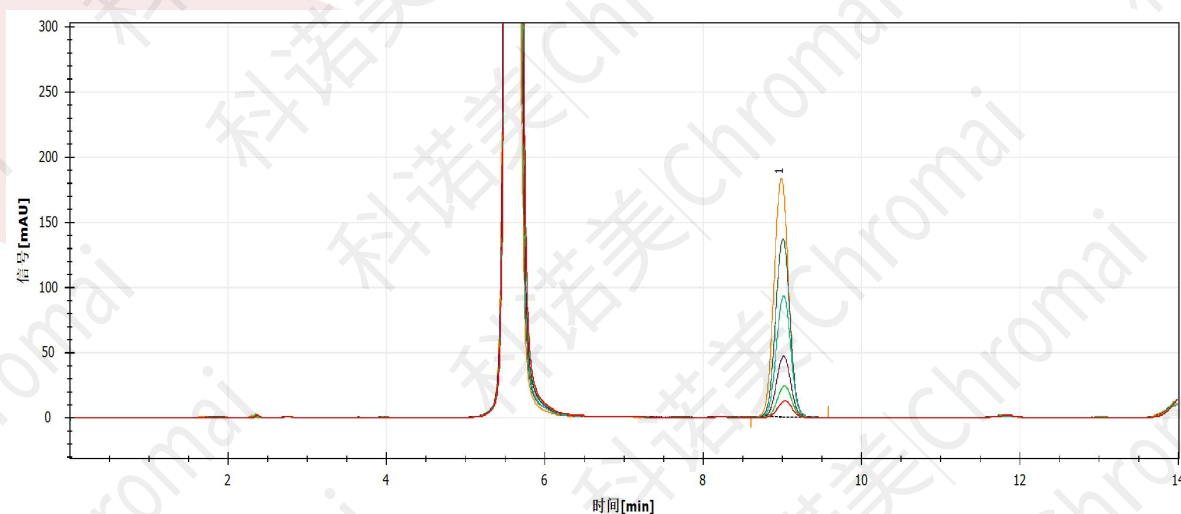


图 2 甲醛标准溶液衍生物叠加谱图

四、重复性

将 2.4 $\mu\text{g/mL}$ 浓度的标准工作溶液重复进样 6 次，计算化合物峰面积和保留时间的 RSD，结果如表 2 所示。

表 2 甲醛重复性结果表



化合物	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
甲醛	0.19	0.27

五、样品及回收率测试

对白菜样品进行测试，甲醛未检出。在空白样品中添加 0.8 $\mu\text{g/mL}$ ，平均加标回收率为 74.5%。

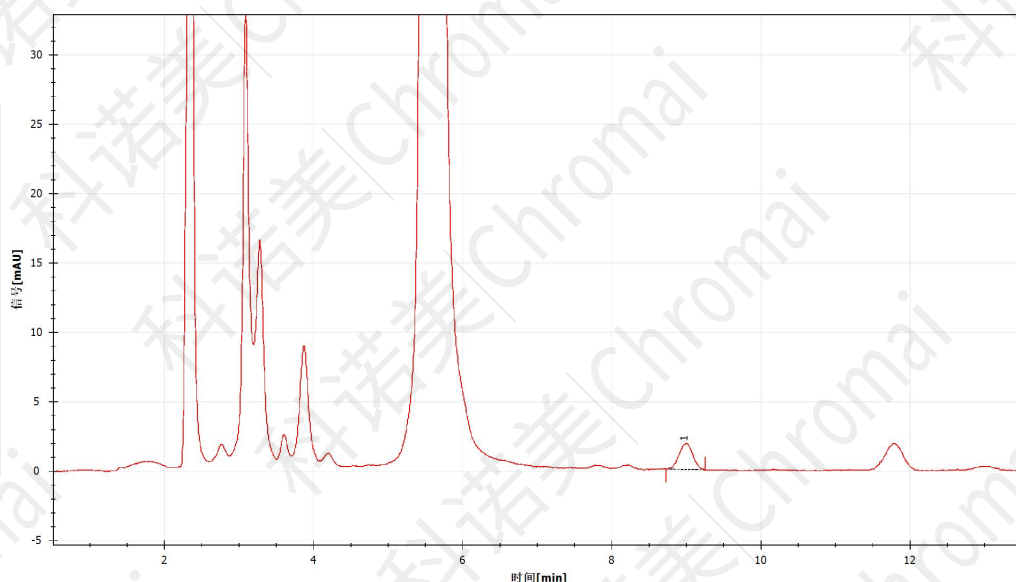


图 3 白菜样品谱图

六、结论

七、本方案采用 Chromai 超高效液相色谱仪，参考《GB 5009.307-2025 食品中甲醛的测定》，进行了甲醛含量测定，该方法线性良好，相关系数大于 0.9999；保留时间重复性为 0.19%，峰面积重复性为 0.27%，实际样品平均加标回收率为 74.5%。本方法稳定性好，灵敏度高，适用于食品中甲醛的测定。

