

- [16] 162007/19/EC amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food and Council Directive 85/572/EEC laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic

materials and articles intended to come into contact with foodstuffs [S/OL]. [2011-11-16]. <http://www.foodmate.net/law/europa/171847.html>.

实验技术与方法

气相色谱法测定油豆腐中山梨酸、苯甲酸

陈淑莎,王永根

(浙江省平湖市疾病预防控制中心,浙江 平湖 314200)

摘要:目的 建立油豆腐中山梨酸和苯甲酸的毛细管柱气相色谱检测方法。方法 在碱性条件下,样品利用硫酸锌去除基体干扰,水溶液提取,提取液经酸化后乙醚提取,浓缩后乙醇定容,用气相色谱进行分离测定。结果 浓度在 50 ~ 300 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时,各组分线性良好(苯甲酸 $r = 0.9996$,山梨酸 $r = 0.9994$)。方法的相对标准偏差为 1.07% ~ 3.14%,回收率为 90.6% ~ 101.8%。结论 该方法简便、快速、准确、稳定,适用于油豆腐中山梨酸和苯甲酸的检测。

关键词:毛细管气相色谱;油豆腐;山梨酸;苯甲酸

中图分类号: 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2012)03-0000-00

Determination of sorbic, benzoic acid in oily bean curd by gas chromatography

Chen Shusha, Wang Yonggen

(Pinghu Center for Disease Control and Prevention, Zhejiang Pinghu 314200, China)

Abstract: **Objective** To develop a method to detect benzoic, sorbic acid in oily bean curd by capillary gas chromatography. **Methods** In alkaline condition, the samples were eliminated matrix interference by ZnSO_4 , extracted aqueous solution, then acidized, extracted by ether, fixed using anhydrous ethanol and finally determined by capillary gas chromatography. **Results** The linear range was 50 – 300 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (benzoic acid $r = 0.9996$, sorbic acid $r = 0.9994$). The relative standard deviation was 1.07% – 3.14%, The recovery was 90.6% – 101.8%. **Conclusion** This method is simple, rapid accurate and reliable to detect the benzoic, sorbic acid of oily bean curd.

Key words: Capillary gas chromatography; oily bean curd; sorbic; benzoic acid

苯甲酸和山梨酸是目前最常用的化学合成防腐剂,但如果超标可能会损害健康,因而许多国家的食品卫生标准都规定了最大允许使用量^[1]。我国国家标准 GB/T 5009.29—2003^[2]中规定的检验方法有气相色谱法、高效液相色谱法等;张宗辉^[3]报道了用高效液相色谱法测定高油脂样品中山梨酸、苯甲酸含量,但高效液相色谱仪价格比较昂贵,在基层检测机构普及率不高。气相色谱法按国标方法操作,只适用于基质比较简单的食品;现在也有采用固相萃取来净化高脂肪样品^[4],但此法需要

固相萃取柱,检测成本较高。本文利用硫酸锌去除蛋白质等基体干扰,用氢氧化钠改变酸碱度^[5],去除脂肪干扰,步骤简单,经过一系列实验证明结果准确、可靠。

1 材料与方法

1.1 材料

平湖市卫生监督所抽检的各农贸市场在售的散装油豆腐 8 份。

1.2 试剂

乙醚;盐酸(1 + 1);氢氧化钠溶液(0.50 mol/L);硫酸锌(0.42 mol/L);无水乙醇;苯甲酸、山梨酸标准溶液[GBW(E)100006、GBW(E)100007,浓度均为 1.00 mg/ml]。

收稿日期:2012-01-18

作者简介:陈淑莎 女 主管技师 研究方向为理化检验 E-mail: zjphcss@126.com

1.3 仪器

岛津 GC2010 气相色谱仪,自动进样器,离心机,超声波清洗器,旋转蒸发仪。

1.4 方法

1.4.1 标准曲线制备

分别吸取苯甲酸、山梨酸标准液 0.50、1.00、1.50、2.00、3.00 ml 于 10 ml 容量瓶中,以无水乙醇稀释定容,配置成含山梨酸、苯甲酸的标准系列。

1.4.2 样品预处理

称取 5.0 g 研碎混匀的样品于 50 ml 离心管中,加入纯水 30 ml, 0.50 mol/L 氢氧化钠 2.50 ml, 0.42 mol/L 硫酸锌 1.50 ml,超声振荡 20 min,静置 5 min,用纯水定容到 50 ml^[6],离心分层。弃去最上层油脂层及部分水层,取上清液过滤,收集滤液 25 ml。加入盐酸(1+1)溶液调 pH 值到 1~2,用 25 ml 乙醚分 2 次超声萃取,合并有机相,旋转蒸发近干,用无水乙醇定容至 2 ml^[7],备用。

1.4.3 色谱条件

色谱柱:FFAP(30 m×0.25 mm×0.25 μm);氮气 30 ml/min;氢气 40 ml/min;空气 370 ml/min。进样口温度 230 ℃;检测器温度 250 ℃,柱温 140 ℃ 保持 1 min,以 10 ℃/min 升到 220 ℃,保持 2 min。进样量:样品和标准均为 1 μl,分流比 20。

1.4.4 定性测定

在上述条件下,山梨酸的保留时间为 6.581 min,苯甲酸的保留时间为 9.150 min。见图 1。

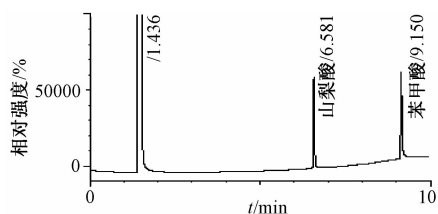


图1 山梨酸、苯甲酸色谱分离图

Figure 1 Gas chromatogram of sorbic, benzoic acid

1.4.5 定量测定

样品根据保留时间定性,峰面积定量,计算公式:

$$X = \frac{C \times 50.0 \times V}{M \times 25.0}$$

式中: X —样品中组分含量,mg/kg; C —从标准曲线上查得样品的组分含量,μg/ml; V —无水乙醇定容体积,ml; M —样品的质量,g;50.0—样品定容体积,ml;25.0—收集滤液的体积,ml。

2 结果与分析

2.1 色谱条件选择

试验发现采用方法 1.4.3 的色谱条件检测油豆腐样品,杂质分离完全,不干扰山梨酸、苯甲酸的测定,同时也可以确保分析时间。空白样品加标色谱图见图 2。

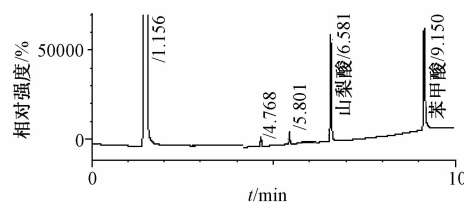


图2 样品加标的色谱分离图

Figure 2 Gas chromatogram of spiked sample

2.2 样品前处理方式的选择

姜树中等^[8]利用氢氧化钠和硫酸铜去除基体干扰,但是操作过程中样品需要放置过夜,不利于样品的快速检测;若利用碳酸氢钠调节酸碱度,用铁氰化钾和乙酸锌沉淀杂质^[9],由于操作中使用了碳酸氢钠,在酸性样品中容易产生气体,上述两种方法都为静置后直接过滤,而在实际过程中,因为沉淀主要为絮状物,不利于过滤的快速进行。本方法利用硫酸锌去除蛋白质等基体干扰,同时通过利用氢氧化钠改变其酸碱度进而改变其在有机相和水相中分配比,通过离心、分层,弃去油脂层后过滤,可有效去除脂肪的干扰。陈子雷等^[1]利用高速匀浆机进行萃取,但该仪器成本较高,通过实验发现,将超声波萃取时间定为 20 min,可以取得较好的提取效率。

2.3 回归方程及检测限

根据峰面积和浓度关系绘制标准曲线,山梨酸的回归方程为: $y = 617.04x - 1\,709$, $r = 0.999\,4$;苯甲酸为: $y = 659.84x - 257\,2$, $r = 0.999\,6$,线性范围为 50~300 μg/ml,检测限均为 1 mg/kg。

2.4 准确度试验

用 1 号油豆腐做加标回收试验。做高、中、低 3 个水平的加标回收,每个浓度各测定 5 次,回收率范围为 90.6%~101.8%,测定结果见表 1。

2.5 精密度试验

分别取 2 号、8 号油豆腐,各加入一定量苯甲酸、山梨酸后测定 6 次,相对标准偏差为 1.07%~3.14%,结果见表 2。

2.6 样品测定结果

对监督所送检的 8 份市售油豆腐按上述方法进行了检测,除 3 号样品测出苯甲酸外(苯甲酸含量为 46.8 mg/kg),其他样品均未检出山梨酸、苯甲酸。

表1 回收率实验结果

Table 1 Recovery of Sorbic acid、Benzoic acid($n=5$)

样品编号	本底值	加入值(μg)	苯甲酸测定平均值(μg)	回收率(%)	山梨酸测定平均值(μg)	回收率(%)
1-1	0	50.0	46.7	93.4	45.3	90.6
1-2		200.0	203.6	101.8	189.4	94.7
1-3		300.0	292.5	97.5	294.3	98.1

表2 精密度试验结果

Table 2 Results of precision tests($n=6$)

样品编号	本底值	加入量(μg)	苯甲酸			山梨酸		
			测定值(μg)	平均值(μg)	RSD(%)	测定值(μg)	平均值(μg)	RSD(%)
2	0	50	47.0, 46.2, 47.9, 48.5, 46.7, 45.1	46.9	2.58	48.5, 49.7, 50.9, 48.1, 47.4, 51.2	49.3	3.14
8	0	200	190.9, 187.6, 193.7, 192.6, 189.4, 191.8	191.0	1.16	185.9, 187.3, 189.2, 185.9, 188.4, 185.1	186.6	1.07

样品前处理方法[J]. 预防医学情报杂志, 2011, 27(6): 480-482.

3 结论

本文利用氢氧化钠-硫酸锌去除基体干扰,用毛细管柱气相色谱法进行分离测定,检测效率大为提高。通过一系列的试验证明,方法可靠,准确度、精密度都较为理想。对基层实验室运用气相色谱法快速测定油豆腐类高脂食品中的防腐剂,具有一定的推广作用。

[4] GONZÁLEZ M, GALLEGO M, VALCÁRCEL M. Gas chromatographic flow method for the preconcentration and simultaneous determination of antioxidant and preservative additives in fatty foods[J]. J Chromatogr A, 1999, 848(7): 529-536.

[5] 李华建,曹兆进. 气相色谱法测定肉制品中苯甲酸含量前处理方法的探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(10): 1270.

[6] 卫生部. GB/T 5009. 97—2003 食品中环己基氨基磺酸钠的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.

[7] 王文芳, 董春洲. 毛细管柱气相色谱法测定酱油中山梨酸和苯甲酸[J]. 公共卫生与预防医学, 2005, 16(1): 47-48.

[8] 姜树中, 翟惠君. 油脂类食品中苯甲酸、山梨酸样品前处理方法的改进[J]. 职业与健康, 2005, 21(12): 1960-1961.

[9] 李长海, 于云秀. 肉制品中苯甲酸、山梨酸的气相色谱法测定[J]. 中国公共卫生, 2006, 22(5): 609.

参考文献

- [1] 陈子雷, 张红, 王文博, 等. 气相色谱法测定高脂类食品中山梨酸、苯甲酸的含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(12): 1471-1473.
- [2] 卫生部. GB/T 5009. 29—2003 食品中苯甲酸、山梨酸的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [3] 张宗辉. 高效液相色谱法测定食品中山梨酸、苯甲酸、糖精钠

实验技术与方法

毛细管气相色谱法测定油炸食品中特丁基对苯二酚的残留量

高广慧¹, 吴琮¹, 周兆梅¹, 慕善学²

(1. 辽宁省食品药品检验所, 辽宁 沈阳 110023;

2. 沈阳药科大学高等职业技术学院, 辽宁 沈阳 110026)

摘要:目的 建立毛细管气相色谱法测定油炸食品中特丁基对苯二酚的残留量。方法 采用毛细管气相色谱法。色谱柱为 HP-5 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气为氮气; 检测器为 FID; 进样口和检测器温度均为 250 $^{\circ}\text{C}$; 柱温为 220 $^{\circ}\text{C}$, 保持 15 min。结果 特丁基对苯二酚在 1.0~100.0 mg/L 的范围内线性关系良好, $r=0.9997$; 回收率为 90.1%~106.8% ($n=3$); 方法的检测限为 0.5 mg/kg。结论 本法灵敏度高、简便、易行, 结果准确可靠, 可为油炸食品的质量控制提供依据。

收稿日期: 2012-02-04

作者简介: 高广慧 女 副主任药师 研究方向为食品药品和保健食品药品检验及农药兽药残留 E-mail: gghgh2000@163.com