

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

关键词:气相色谱法;特丁基对苯二酚;油炸食品;残留;食品安全;食品污染物

中图分类号:R155.5; O657.71 **文献标识码:**B **文章编号:**1004-8456(2012)03-0000-00

Determination of TBHQ residue in fried food by capillary gas chromatography

Gao Guanghui, Wu Qiong, Zhou Zhaomei, Mu Shanxue

(Liaoning Provincial Institute for Food and Drug Control, Liaoning Shenyang 110023, China)

Abstract: **Objective** To establish a GC method for the determination of TBHQ residue in fried food. **Methods** A HP-5 column was used for chromatography, FID was used as detector, and nitrogen was selected as carrier gas. The temperature for injector and detector was 250 °C. The column temperature was set 220 °C for 15 min. **Results** A good linearity was obtained at the concentration of 1.0 – 100.0 mg/L with a correlation of 0.999. The average recovery was 90.1 – 106.8% ($n = 3$), and the limit of detection was 5 mg/kg. **Conclusion** This method is simple, accurate and convenient, and is very suitable for the quality control of TBHQ in fried food.

Key words: Gas chromatography (GC); fried food; tertiary butylhydroquinone (TBHQ); residue; food safety; food contaminants

2010年7月初,有报道称麦当劳出售的麦乐鸡含有玩具泥胶的聚二甲基硅氧烷,同时还有化学成分特丁基对苯二酚。麦当劳产品麦乐鸡中含有“特丁基对苯二酚”和“聚二甲基硅氧烷”事件受到社会广泛关注,并引发关于食品添加剂的争议。本文针对麦乐鸡中的特丁基对苯二酚检测方法进行探讨性的研究。

特丁基对苯二酚(tertiary butylhydroquinone, TBHQ)是我国常用于油脂的脂溶性酚类抗氧化剂之一。作为国际上公认最好的食品抗氧化剂,已在几十个国家和地区广泛应用于油脂和含油脂食品工业中,并迅速取代了传统的抗氧化剂。我国于1992年批准使用,其CNS号为04.007,INS号为319,根据国家食品安全标准GB 2760—2011《食品添加剂使用标准》^[1]中规定,“特丁基对苯二酚”可作为食品添加剂用于脂肪、油和乳化脂肪制品,熟制坚果与籽类及其罐头制品,油炸面制品,方便米面制品,饼干,腌腊肉制品类(如咸肉、腊肉、板鸭、中式火腿、腊肠),风干、烘干、压干等水产品,膨化食品中,该标准规定其最大使用限量为以油脂中的含量计0.2 g/kg。

特丁基对苯二酚为白色或微红褐色结晶粉末,有一种极淡的特殊香味,几乎不溶于水(约为5‰),溶于乙醇、乙酸乙酯、乙醚等有机溶剂^[2]。沸点295 °C,熔点126.5 ~ 128.5 °C。对大多数油脂均有抗氧化作用尤其是植物油。遇铁、铜不变色,但如有碱存在可转为粉红色。抗氧化性能优越,比BHT(二丁基羟基甲苯)、BHA(丁基羟基茴香醚)、PG(没食子酸丙酯)和维生素E具有更强的抗氧化能力,可有效抑制枯草芽孢杆菌,金黄色葡萄球菌,大肠杆菌,产气短杆菌等细菌以及黑曲菌、杂色曲霉、

黄曲霉等微生物生长^[3]。由于TBHQ本身具有一定的毒性^[4],许多国家已经开始关注食品中TBHQ的使用量,并降低了食品中TBHQ的限量标准,如日本食品中TBHQ的限量标准不超过1 mg/kg。油脂中TBHQ的研究较多,而食品中TBHQ的测定方法目前国内还少见报道。我国对油脂及其制品中抗氧化剂的测定一直沿用薄层色谱法、比色法,近年来虽有高效液相色谱法、气相色谱法和气质联用、液质联用、凝胶渗透色谱/气相色谱法、高效液相色谱荧光检测法测定油脂中多种抗氧化剂^[5-10],但有一些前处理方法步骤多,比较繁琐,且成本较高,不适合应急检验。

本文采用毛细管气相色谱法测定油炸食品中的TBHQ,采用乙腈提取,乙腈饱和的正己烷去除脂溶性杂质的方法,本方法简便、快速、准确、可靠。

1 材料与方法

1.1 试剂

特丁基对苯二酚(德国DR公司);乙腈(美国天地公司,色谱纯);正己烷(国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

GC-2010气相色谱仪(配有氢火焰检测器);台式离心机;旋转蒸发仪;天平。

1.3 分析方法

1.3.1 色谱条件

色谱柱:HP-5弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);柱温220 °C;载气(N₂);柱流速1.0 ml/min;检测器FID;检测器温度250 °C;进样口温度250 °C;分流比10:1;进样体积2 μl。

系统适应性试验:特丁基对苯二酚的保留时间

为10.3 min,理论塔板数应不低于30 000,拖尾因子1.1,特丁基对苯二酚与其他杂质的分离度大于1.5。

1.3.2 溶液的制备

精密称取特丁基对苯二酚0.1 g,置50 ml量瓶中,加乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀,作为对照品贮备液。

称取5.00 g已捣碎样品于50 ml离心管中,精密加入25 ml乙腈,10 000 r/min匀浆提取30 s,4 500 r/min离心15 min,将上清液置分液漏斗中,精密加入乙腈饱和的正己烷25 ml,振摇5 min,静置分层,精密量取10 ml乙腈层置旋蒸瓶中,40℃水浴蒸干,其残留物精密加入乙腈1 ml,涡旋2 min,10 000 r/min离心15 min,取上清液过0.45 μm滤膜,续滤液作为试样溶液。

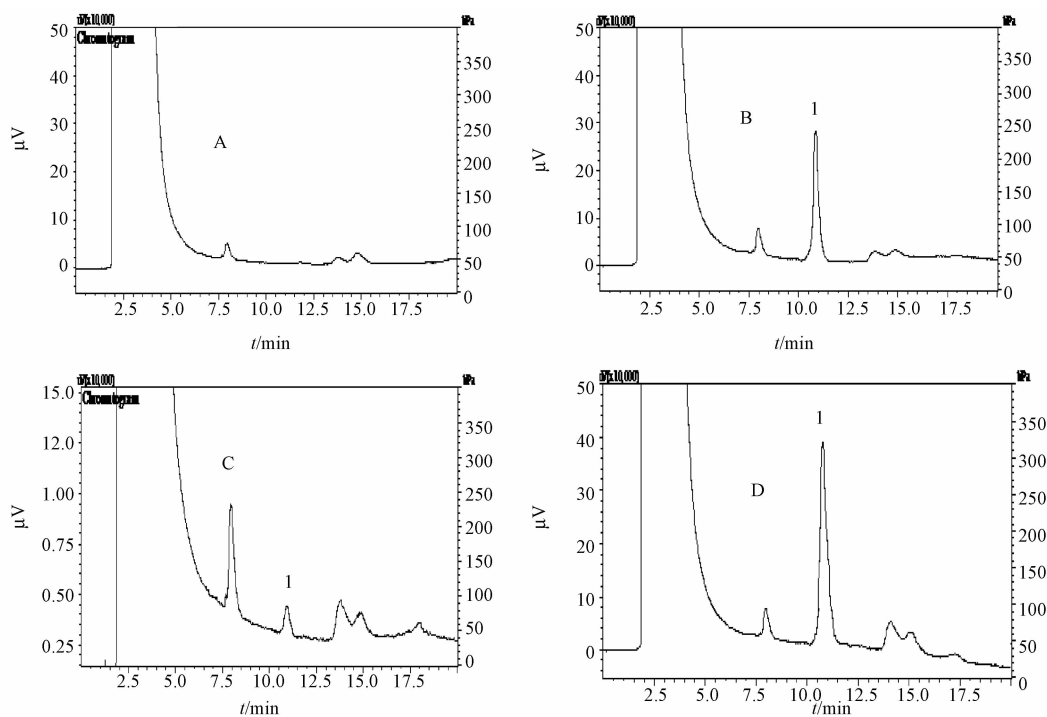
2 结果

2.1 标准曲线及线性范围

精密量取对照储备溶液,用乙腈稀释制成质量浓度为1.0、5.0、10、50.0和100.0 mg/L的系列标准溶液。分别精密吸取系列标准溶液各2 μl,注入气相色谱仪,记录色谱图。分别以特丁基对苯二酚的质量浓度(mg/L)为横坐标,以特丁基对苯二酚的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。特丁基对苯二酚回归方程为 $y = 16\,001x - 23\,768$,相关系数 $r = 0.999\,7$,特丁基对苯二酚质量浓度在1.0~100 mg/L内与峰面积呈良好的线性关系。

2.2 方法检出限

称取5.00 g已捣碎阴性样品于50 ml离心管中,精密加入47.59 μg/ml标准溶液50 μl,按“1.3.2”项下进行操作,特丁基对苯二酚的方法检出限为0.5 mg/kg。色谱图见图1。



A. 阴性油炸食品; B. 阴性油炸食品加入特丁基对苯二酚至9.52 μg; C. 方法检出限; D. 序号为6的麦乐鸡阳性样品;
1. 特丁基对苯二酚

图1 油炸食品中特丁基对苯二酚的典型色谱图

Figure 1 Typical chromatogram of TBHQ in fried food

2.3 回收率试验

分别称取2号和6号的样品各9份,每份5.00 g,置50 ml离心管中,分别加入对照贮备液,精密加入25 ml乙腈,其余操作同“1.3.2”项下试样溶液。结果见表1。

2.4 精密度试验

取6号样品麦乐鸡,分别按“1.3.2”项制备试

样溶液(平行制备5份样品),按“1.3.1”色谱条件下进样分析,按标准曲线法计算,结果见表2。

2.5 试样测定

抽取检麦当劳油炸食品11批,分别按“1.3.2”制备供试溶液,按“1.3.1”色谱条件下进样分析,记录色谱图,按标准曲线法计算油炸产品中的特丁基对苯二酚的含量,结果见表3。

表1 样品的回收率结果

Table 1 Recovery of samples (n=3)				
已知量 (μg)	加入量 (μg)	测得量 (μg)	回收率 (%)	平均回 收率(%)
0	9.52	10.09	106.0	106.8
0	9.52	9.98	104.8	
0	9.52	10.43	109.6	
0	47.59	43.54	91.5	
0	47.59	42.31	88.9	90.1
0	47.59	42.74	89.8	
0	95.2	85.6	89.9	
0	95.2	86.8	91.2	
0	95.2	87.8	92.2	91.1
65.0	9.52	73.7	91.4	
65.0	9.52	73.9	93.5	
65.0	9.52	74.1	95.6	
65.0	47.59	109.5	93.5	93.3
65.0	47.59	110.0	94.6	
65.0	47.59	108.7	91.8	
65.0	95.2	158.9	98.6	
65.0	95.2	159.2	98.9	99.4
65.0	95.2	160.8	100.6	

表2 精密度试验

Table 2 Precision test				
序号	峰面积	含量 (mg/kg)	平均含量 (mg/kg)	RSD (%)
1	385588	12.79	13.0	1.7
2	395458	13.10		
3	385970	12.80		
4	401859	13.30		
5	389258	12.91		

表3 样品测定结果

Table 3 Determination results of samples		
样品号	产品名称	含量(mg/kg)
1	麦乐鸡	<0.5
2	辣鸡翅	<0.5
3	辣鸡翅	<0.5
4	麦乐鸡	<0.5
5	辣鸡翅	<0.5
6	麦乐鸡	13.0
7	辣鸡翅	17.3
8	麦乐鸡	<0.5
9	麦乐鸡	<0.5
10	辣鸡翅	16.8
11	BB 鸡翅	<0.5

3 讨论

3.1 提取溶剂的选择

TBHQ 为白色晶体粉末,在油脂、乙醇、乙腈、丙酮、CS₂中极易溶解,在正己烷、石油醚中不易溶解。AOAC938. 16 方法中,使用被乙腈饱和的正己烷溶解油脂后,再用被正己烷饱和的乙腈萃取 TBHQ。通过参考 AOAC938. 16 的方法,本研究直接采用乙腈进行提取油炸产品中的 TBHQ,再用乙腈饱和的

正己烷萃取去除油脂,与 AOAC938. 16 的方法相比,本方法的提取回收率较高,方法检出限低,并且操作简单。

3.2 色谱柱的选择

本研究比较了 HP-1、HP-5 和 HP-624 的色谱柱,采用 HP-624 会造成拖尾现象,而 HP-1 和 HP-5 没有太大分别,因此选择常用的 HP-5 作为检测用的色谱柱。

3.3 对标准的讨论

GB 2760—2011《食品添加剂使用标准》^[1] 规定允许使用特丁基对苯二酚的食品以油脂中的含量计不得超过 0.2 g/kg。油炸产品中的特丁基对苯二酚的来源主要有两种可能,一种是食品在油炸过程中随油脂进入食品中,另一种是将特丁基对苯二酚完全溶于少量油脂或 95% 的酒精溶液中,配成 5%~10% 的 TBHQ 油脂或酒精溶液,直接喷洒在食品上,以防止油炸食品的哈败现象。其实,无论哪种来源以油脂中的特丁基对苯二酚含量计算均不合理,例如:若植物油中含特丁基对苯二酚为 0.2 g/kg,但在油炸过程中进入食品中的特丁基对苯二酚会远远小于 0.2 g/kg(油脂中的含量计);若油炸过程中进入食品中的特丁基对苯二酚为 0.2 g/kg,那么所使用的植物油中的特丁基对苯二酚会大于 0.2 g/kg,因此建议特丁基对苯二酚的含量应以产品本身计算,这样就能够反映出产品本身的质量,同时也建议将其最大限量降低,与国际相接轨。

GB/T 23373—2009《食品中抗氧化剂丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)与特丁基对苯二酚(TBHQ)的测定》^[11],规定了油脂含量小于 15% 的样品采用乙腈提取,油脂含量大于 15% 的样品采用石油醚提取后用凝胶渗透色谱进行净化。本研究将油炸食品用乙腈提取,正己烷萃取弃去杂质的方法测定含油脂的产品,其方法简便,回收率较高,因此适合中等油脂含量产品的检测。

参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部. GB 2760—2011 食品添加剂使用标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

[2] Rainbowtearszh. 特丁基对苯二酚[EB/OL]. (2007-12-12) [2011-03-29]. <http://baike.baidu.com/view/1305681.htm>.

[3] 梁莹,崔炳群. THBQ 在富油食品中的应用现状和前景[J]. 食品科技, 2007, 28(12): 228-229.

[4] 徐蕾蕊,周志俊. 特丁基对苯二酚毒理学特点[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(12): 1114.

[5] 张明杰,张宪臣,张静,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食用油中的叔丁基对苯二酚[J]. 食品科学, 2009, 30(6): 143-145.

[6] 乙小娟,朱加叶,王莉. 气质联用法测定食品中特丁基对苯

- 二酚[J]. 食品科学, 2007, 28(6):262-264.
- [7] 张淑玲, 张志胜, 邢晓慧. 气相色谱法测定食品中的抗氧化剂 BHA, BHT, TBHQ[J]. 现代生物医学进展, 2008, 8(12): 2483-2484.
- [8] 游飞明, 翁其香. 气相色谱法快速测定油脂及加工食品中的 BHA, BHT, TBHQ [J]. 福建分析测试, 2005, 14(4): 2290-2292.
- [9] 徐琴, 林洪, 江志刚. 高效液相色谱荧光检测法测定食品中的特丁基对苯二酚[J]. 分析化学, 2007, 35(6):932.
- [10] 许华, 穆同娜, 李伟. 凝胶渗透色谱/气相色谱法测定食用油脂中抗氧化剂特丁基对苯二酚[J]. 食品科技, 2007, 35(6): 217-219.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫局. GB/T 23373 - 2009 食品中抗氧化剂丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)与特丁基对苯二酚(TBHQ)的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

实验技术与方法

ICP-MS 法测定粮食中 16 种稀土元素

高舸¹, 张钦龙¹, 黄志¹, 黄瑾璟²

- (1. 成都市疾病预防控制中心, 四川 成都 610041;
2. 成都市龙泉驿区疾病预防控制中心, 四川 成都 610100)

摘要:目的 研究电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定粮食中 16 种稀土元素。方法 样品采用微波消解, 优化仪器的各项操作参数, 考察了内标元素及方法的分析性能指标。结果 测定了大米、玉米、面粉等粮食中 16 种稀土元素, 相对标准偏差($n=6$)在 0.2% ~ 2.1% 之间, 加标回收率在 90.5% ~ 109.0% 之间, 检出限小于 0.007 ng/ml。结论 建立的分析方法准确、灵敏、快速、简便, 符合痕量元素分析要求。

关键词:电感耦合等离子体质谱法; 粮食; 稀土元素

中图分类号: R155.5; X835 文献标识码: B 文章编号: 1004-8456(2012)03-0000-00

Determination of 16 rare earth elements in grains by inductively coupled plasma mass spectrometry

Gao Ge, Zhang Qinlong, Huang Zhi, Huang Jinjing

(Chengdu Centre for Disease Control and Prevention, Sichuan Chengdu 610041, China)

Abstract: Objective To establish an ICP-MS method for the determination of 16 rare earth elements in grains. **Methods** Samples were digested by microwave oven. The operation parameters of the instrument were optimized. Kinds and dosages of internal standard elements were tested and analytical performances were estimated. **Results** The contents of 16 rare earth elements in grains were determined. Relative standard deviations were in the range of 0.2% - 2.1%. The recoveries were in the range of 90.5% - 109.0%. Detection limits were less than 0.007 ng/ml. **Conclusion** The method is accurate, sensitive, rapid and simple, and accorded with the demands of trace analyzing.

Key words: ICP-MS; grain; rare earth elements

稀土元素(包括镧系元素、钪和钇)属人体非必需元素。低剂量时,能促进植物生长发育,使农作物增产并改善品质,使动物、家畜增加体重和提高抗病性,使人体抗癌能力增强,而在高剂量时则表现出抑制作用^[1]。随着稀土在农业、畜牧业、工业及现代生物医学上应用的日益扩展,稀土元素正广

泛进入环境,并通过食物链被人体吸收。若长期摄入低剂量的稀土元素,会在体内造成蓄积,将对人体健康或体内代谢产生不良后果。因此,有关稀土元素及其分析方法的研究近年来越来越受到关注。我国国家标准^[2]对植物性食品中稀土的限量作出了规定,以稀土氧化物总量计,粮食类(稻谷、玉米、小麦)、蔬菜(菠菜除外)、水果限量值分别为 2.0、0.7、0.7 mg/kg。

目前稀土元素的测定方法主要有分光光度法^[3]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-

收稿日期:2012-02-07

作者简介:高舸 女 主任技师 研究方向为原子光谱分析 E-mail: ggkdddy@sina.com