

气相色谱法快速测定油脂及加工食品中的 BHA、BHT、TBHQ

游飞明 翁其香

(国家加工食品质量监督检验中心, 福州 350002)

摘要: 本文研究了用毛细管气相色谱快速测定油脂及其加工食品中 BHA、BHT、TBHQ 含量的方法。样品用无水乙醇提取、过滤、浓缩后直接进样测定。结果三种组分加标回收率在 94.6% ~ 109.1% 之间, 相对偏差均小于 5.2%, 线性范围在 10 ~ 500 $\mu\text{g/ml}$ 之间, 相关系数均大于 0.999, 最低检测浓度 (以 3 σ 计) 均小于 0.5 $\mu\text{g/ml}$ 。

关键词: 气相色谱; BHA; BHT; TBHQ; 油脂; 油脂加工食品

Rapid Determination of BHA, BHT, TBHQ in oil and oil Products by Gas Chromatography

You fei ming weng qixiang

(China National Quality Supervision and Testing Center for Processed Food, Fuzhou, 350002, China)

Abstract: The method is developed for the rapid determination of BHA, BHT, TBHQ in Oil and Oil products by Capillary Gas Chromatography. The sample is extracted with absolute ethyl alcohol, and after filtered, concentrated, it can be directly determined by GC. The results show that the recoveries of three compounds are from 94.6% to 109.1%, and their relative standard deviations are less than 5.2%, the linear ranges are from 10 to 400 $\mu\text{g/ml}$ and their correlation coefficients are more than 0.999 and the minimum detection limits are less than 0.5 $\mu\text{g/ml}$.

Keywords: Gas Chromatography; BHA; BHT; TBHQ; Oil; Oil products

前言

叔丁基羟基茴香醚 (BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚 (BHT) 和特丁基对苯二酚 (TBHQ) 是目前最常用的抗氧化剂, 能阻止或延迟食品中油脂氧化变质。这些抗氧化剂在我国允许使用, 国家标准 GB2760-1996 规定 BHA、BHT、TBHQ 单独使用的最大用量为 0.2 g/kg 油脂。由于过量添加对人体健康有害, 如大剂量 BHA 有致癌, BHT 有抑制人体呼吸酶活性嫌疑, 因此这些抗氧化剂在食品中的添加量日益引起人们的关注。但至今为止我国尚没有关于食品中 TBHQ 检测的国家标准。GB/T5009.30-2003《食品中 BHA、BHT 测定方法》前处理复杂、繁琐, 所以建立一个简单、快速、准确的检测食品中

的 BHA、BHT、TBHQ 的方法具有实际意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

BHA 标准品 (纯度 99%); BHT 标准品 (纯度 99.3%); TBHQ 标准品 (纯度 99%); 无水乙醇 (A.R.)。

气相色谱仪 (附 FID 配置工作站 - Agilent 6890N, 色谱柱 HP-5 (30m $\times$ 0.32mm 0.25 μm))。

1.2 实验方法

1.2.1 气相色谱条件

柱温: 130 (5) $\xrightarrow{10^\circ/\text{min}}$ 200 (3); 气化室温度:

收稿日期: 2005-2-3

作者简介: 游飞明 (1965-), 女, 工程师, 从事色谱分析工作。电话: 0591-83762015

260 ;检测器温度: 270 ;柱前压: 13psi;分流比:

10: 1;进样量: 1. 0μl

1.2.2 标准溶液制备

BHA、BHT、TBHQ 混合标准储备液 (1. 0mg/mL):准确称取 BHA、BHT、TBHQ 各 0. 05g用无水乙醇溶解并定容至 50mL容量瓶中,摇匀,备用。

BHA、BHT、TBHQ 混合标准使用液:分别吸取上述储备液 0. 10mL、0. 50mL、1. 00mL、2. 00mL、5. 00mL于 10mL容量瓶中用无水乙醇定容至刻度,摇匀,备用。

1.2.3 样品溶液制备

油脂:准确称取有代表性样品 2g于 10mL具塞离心管中,加 5mL无水乙醇涡旋混合 3min,静置或离心分层,吸取上层清液于 25mL刻度比色管中,重复提取 3次,合并无水乙醇提取液,在 60℃水浴中用 N₂吹至 10. 0mL供气相色谱分析。

油脂加工食品:准确称取有代表性样品 10g,置于 100mL具塞三角瓶中,加适量无水乙醇浸泡样品。超声提取 30min,用快速滤纸过滤到 150mL烧瓶中,用少量无水乙醇洗涤残渣三次,合并滤液于烧瓶中,滤液经 60℃水浴减压浓缩至约 1~2mL,转入至 10mL刻度比色管中,并用无水乙醇洗涤烧瓶 3次,合并洗涤液于比色管中,在 60℃水浴中用 N₂吹至 10. 0mL,供气相色谱分析。

1.2.4 计算公式

样品中 BHA、BHT、TBHQ 含量 X_i 按下式计算

$$X_i(\text{g/kg}) = \frac{A_i \times C_{si} \times V / 1000}{A_{si} \times m}$$

A_{si} 标样溶液中 BHA (或 BHT、TBHQ)的峰面积; A_i 样品溶液中 BHA (或 BHT、TBHQ)的峰面积; C_{si} BHA (或 BHT、TBHQ)标准使用液浓度, (μg/mL); V :试样溶液定容体积, (mL); m :试样的重量, (g)

2 结果与讨论

2.1 试剂选择

本试验采用甲醇、乙醇、和乙醇 + 丙酮 = 1 + 1 三种提取剂进行试验,用甲醇提取结果 BHT回收率偏低,且甲醇毒性较大;用乙醇 + 丙酮混合提取液提取过程中提取液和油脂分层缓慢;用乙醇提取三种组分回收率均较高,且毒性低,油脂和提取液分层快。所以最后选择用乙醇作为提取剂。

2.2 色谱柱选择

试验分别选用柱 1: CP Sil - 8CB 30m × 0. 32mm × 0. 25μm;柱 2: OV - 101 25m × 0. 2mm × 0. 25μm 和柱 3: HP - 5 30m × 0. 32mm × 0. 25μm

结果:柱 1: TBHQ峰拖尾严重;柱 2: TBHQ响应值低;柱子 3: HP - 5对三种组分分离度,峰对称性、响应值均较柱子 1和柱子 2好。所以本试验选择用 HP - 530m 0. 32mm 0. 25μm柱子。色谱图如图 1、2

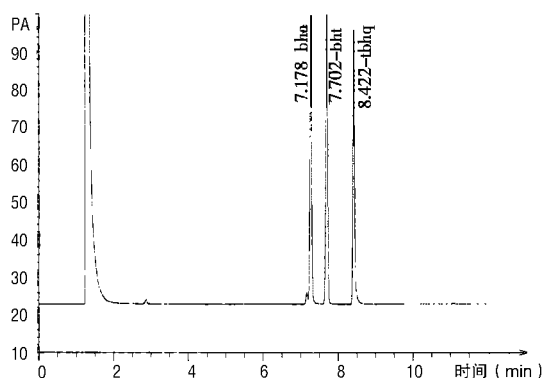


图 1 标样中 BHA、BHT、TBHQ 的色谱图

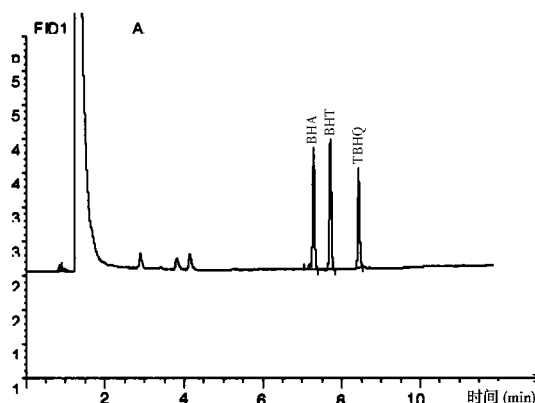


图 2 色拉油中 BHA、BHT、TBHQ 的色谱图

2.3 以油脂计时组分的测定

如果被测组分需要以油脂计时,则样品先按 GB/T5009. 6 - 2003方法提取油脂后,再按本文 1. 3. 3油脂提取方法进行测定。

2.4 线性关系和最低检测浓度

将标准混合使用液分别进样,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,由工作站直接计算相关系数,给出回归方程,结果如表 1。

表 1 三种组分的回归方程,相关系数和最低检出浓度

组分名称	线性范围 ($\mu\text{g/ml}$)	回归方程 $y = ax + b$	相关系数 r	最低检出浓度 ($\mu\text{g/ml}$)
BHA	10 - 500	$Y = 1.3648X - 5.0406$	0.9997	0.4
BHT	0 - 500	$Y = 1.6472X - 5.5081$	0.9998	0.4
TBHQ	10 - 500	$Y = 1.3404X - 6.5672$	0.9997	0.5

2.5 回收率与重现性

选用色拉油、方便面、薯片和汤块 (出口日本碗

面的配料) 4种样品进行标准添加回收试验。结果如表 2。

表 2 各种样品中 BHA、BHT、TBHQ 的回收率和相对标准偏差 (RSD)

样品种类	组分名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD ($n = 6\%$)
色拉油	BHA	200	108.7	1.25
	BHT	200	109.1	1.68
	TBHQ	200	95.6	1.26
方便面	BHA	50	98.7	2.15
	BHT	50	101.0	1.89
	TBHQ	50	103.7	3.06
薯片	BHA	20	102.9	3.60
	BHT	20	97.0	1.05
	TBHQ	20	99.2	1.98
汤块	BHA	50	104.1	5.20
	BHT	50	94.6	3.19
	TBHQ	50	97.2	3.00

3 结论

参考文献:

采用这种方法三种组分线性范围均在 10 - 500 $\mu\text{g/ml}$ 之间,相关系数均在 0.999 以上,而在实际样品检测中加标回收率均在 94.6% ~ 109.1% 之间,相对偏差均小于 5.2%,最低检测浓度 (以 3N 计) 均小于 0.5 $\mu\text{g/ml}$,取得了令人满意的结果。本方法具有样品前处理步骤简单,测定快速,结果准确、灵敏度高等优点,适用于油脂及其加工食品中 BHA、BHT、TBHQ 的检测。

- [1] GB/T 5009.30 - 2003《食品中叔丁基羟基茴香醚 (BHA) 与 2,6-二叔丁基对甲酚 (BHT) 的测定》[S]. 北京: 2003
- [2] QB2395 - 1998《食品添加剂特丁基对苯二酚 (TBHQ)》[S]. 北京: 1998
- [3] 天津轻工业学院食品业教学研究室编. 食品添加剂 [M]. 中国轻工业出版社, 1985
- [4] 岳振峰等. 油脂及其制品中 BHA、BHT 和 TBHQ 快速测定方法研究 [J]. 食品与发酵工业, 2002, 28 (10).

本刊加入数字化期刊群声明

为了实现期刊编辑、出版工作的网络化,本刊现已入网全国“数字化期刊群”,所以,向本刊投稿并录用的稿件文章,将一律由编辑部统一纳入数字化期刊群,进入因特网提供信息服务。凡有不同意见者,请另投他刊或特别声明需另作处理。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

《福建分析测试》编辑部