

文章编号:1006-6144(2008)06-0729-03

复杂基质食品中7种添加剂的气相色谱/质谱检测方法

湛 嘉*, 俞雪钧, 黄 伟, 樊苑牧, 彭锦锋, 谢东华, 施 军, 黄绍棠
(宁波出入境检验检疫局, 浙江宁波 315012)

摘 要:建立了一种适用于复杂基质的食品中对羟基苯甲酸酯类(甲酯、乙酯、丙酯、丁酯)、丁基羟基茴香醚、2,6-二叔丁基对甲酚和特丁基对苯二酚等7种常见添加剂的简便快速的气相色谱-质谱(GC/MS)联用检测方法。样品通过乙腈提取,盐析后分层,上清液用乙酸乙酯稀释,以无水硫酸钠脱水,最后通过GC/MS的选择离子监视模式检测。对于5.0 g样品的7种添加剂的检出限范围为0.01~0.5 mg/kg,3个水平添加的回收率范围为94.4%~105.1%;同一添加水平的回收率的相对标准偏差范围3.9%~9.9%。方法同时结合了筛选和确证两个过程,灵敏度理想,可靠性强,符合分析要求。

关键词:气相色谱/质谱;对羟基苯甲酸酯类;抗氧化剂;复杂基质

中图分类号:O657.63

文献标识码:A

对羟基苯甲酸酯类(甲酯、乙酯、丙酯、丁酯)具有良好的防止发酵、抑制细菌增殖和杀菌能力,常加入食品或化妆品中作为防腐剂^[1]。丁基羟基茴香醚(BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)为常用的能高效阻止或延迟食品中油脂氧化变质的抗氧化剂,与对羟基苯甲酸酯类同样为限量的食品添加剂^[1-3]。特丁基对苯二酚(TBHQ)则是较新的酚类抗氧化剂,尽管在我国允许使用,但日本厚生劳动省实施新的检测方法(检出限为1 mg/kg),预计会有更多的不合格批次食品被查出^[3]。以往的检测方法很多,其中以液相色谱法和气相色谱法最为常用^[3-7],但均不能对阳性样品进行确证^[6];同时以往的前处理的方法存在问题,有的前处理针对成分单一的食品如果汁等^[4],不适合用于目标物浓度很低的含油高的复杂基质的食品,有一些前处理方法虽然针对油脂等复杂样品,但步骤多,比较烦琐^[7]。本实验前处理方法简单迅速,结合气相色谱/质谱(GC/MS)同时检测7种常用食品添加剂,取得较满意的效果。

1 材料与方法

1.1 仪器及其工作条件

GC/MS5973N 气质联用仪(美国,安捷伦),色谱柱:DB-17(30 m ×0.25 mm ×0.25 μm)。程序升温:初温70℃保持1 min,以25℃/min升至180℃,保持10 min,以5℃/min升至210℃,后运行280℃保持3 min;进样口温度:200℃;进样方式:不分流;进样量:1 μL;载气:99.999%高纯He;流量:1.0 mL/min;接口温度:220℃;溶剂延迟:6 min,质量范围:50~550 m/z。

1.2 试剂

对羟基苯甲酸甲酯标准品(MP, 99.5%),对羟基苯甲酸乙酯标准品(EP, 99.5%),对羟基苯甲酸丙酯标准品(PP, 99.5%)。丁基羟基茴香醚标准品(BHA, 99.5%),特丁基对苯二酚标准品(TBHQ, 98.0%)和2,6-二叔丁基对甲酚标准品(BHT, 99.5%)购自Dr. Ehrenstorfer,对羟基苯甲酸丁酯标准品(BP, 100.0%)购自AccuStandard。分别称取标准品25.0 mg用无水乙醇溶解并定容至25 mL,含量均为1 mg/kg。无水乙醇、甲醇、乙酸乙酯、乙腈为色谱纯,氯化钠和乙酸均为分析纯,水为二次蒸馏水。无水硫酸钠为分析纯,并经550℃灼烧4 h干燥保存。

收稿日期:2007-12-12

修回日期:2008-02-25

*通讯联系人:湛 嘉,男,硕士,工程师,主要从事食品检验与研究。

1.3 样品处理

称取 5.0 g 油炒榨菜(含油量 > 20 %),置于 50 mL 具塞离心管中,加水至 15 mL,先后加入氯化钠 4.0 g,乙酸 1 mL,乙腈 10.0 mL,涡旋混合 2 min。然后放置于振荡器上 280 r/min,振荡 15 min,最后 4 000 r/min 冷冻(4)离心 10 min。移取上清液 0.5 mL 至有 1.5 g 无水硫酸钠的试管中,并加入 1.5 mL 乙酸乙酯,涡旋混合 2 min 后静置 5 min,取上清液待测。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线与检出限

分别移取 1.0 mg/mL 2.5 mL 标准溶液母液,用甲醇定容至 25 mL,添加到 5.0 g 空白样品中并使之浓度为 0.5、1、5、10 mg/kg,按照 1.3 样品处理后并进样做添加标准曲线。如图 1 所示,基线平稳,7 个目

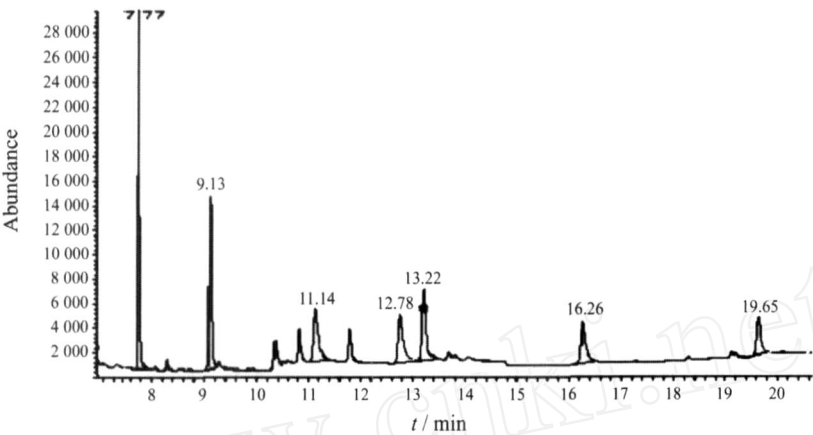


图 1 SIM 模式下添加 1 mg/kg 的 7 种添加剂总离子流图
Fig. 1 Total ion chromatogram of 7 food additives in blank samples fortified at 1 mg/kg in SIM mode

标峰与杂质峰分离良好,添加线性范围内(0.5 ~ 10 mg/kg)线性良好。7 种添加剂的保留时间、标准曲线、定性离子以及检出限见表 1。GC/MS 检测采用选择离子监视模式,大大排除了干扰物质的影响,提高了灵敏度。本方法前处理很简单,干扰峰与目标峰分离良好,检出限范围为 0.05 ~ 0.5 mg/kg;而采用 GC-FID 方法,其检出限一般为 1 mg/kg。

表 1 7 种添加剂的保留时间、回归方程和定性离子
Table 1 The retention time, linear equation, diagnostic ions and limit of detection of 7 food additives

Compound	<i>t_R</i> (min)	Linear equation	<i>R</i>	Diagnostic ions	Detection limit (mg/kg)
BHT	7.77	$Y = 318\,000\,x + 90\,200$	0.995	205 [*] , 220, 177, 145	0.05
BHA	9.13	$Y = 180\,000\,x + 14\,700$	0.998	165 [*] , 180, 150, 137	0.1
Methylparaben	11.12	$Y = 182\,000\,x + 13\,600$	0.998	121 [*] , 152, 93, 65	0.5
Ethylparaben	12.76	$Y = 195\,000\,x - 1\,750$	0.999	121 [*] , 166, 138, 93	0.5
TBHQ	13.21	$Y = 132\,000\,x + 5\,840$	0.999	151 [*] , 166, 123, 77	0.25
Propylparaben	16.24	$Y = 142\,000\,x + 13\,160$	0.998	121 [*] , 180, 138, 93	0.5
Butylparaben	19.64	$Y = 102\,000\,x + 1\,990$	0.998	121 [*] , 194, 138, 93	0.5

R: regression coefficient; *: quantitative ions.

2.2 回收率测定

取空白样品 5.0 g(检测结果为阴性对照),分别加入混合标准物质各 5、25、50 μg,按 1.3 的方法处理,计算回收率,并求出平均回收率和变异系数,每个浓度重复 4 次。阴性样品均未检出 7 种待测物,添加回收测定结果表明:回收率范围为 94.4 % ~ 105.1 %;同一添加水平的回收率的相对标准偏差范围为 3.9 % ~ 9.9 %,均小于 10 %,方法回收率满意,重复性好,符合分析要求。

2.3 前处理方法的优越性

本实验前处理十分简单快速,通过加入过饱和的氯化钠,萃取待测物的乙腈层与水层分开,提取的效率高,与采用乙醚、乙酸乙酯、乙醇和甲醇等提取相比^[1-7],乙腈提取共萃物最少,简化净化步骤,已经在农药多残留检测中广泛采用^[8],但鲜见有应用于食品添加剂的检测。对于憎水的弱极性气相色谱柱来说,用乙醇和甲醇提取很难除去水分,不能直接进样;虽然盐析后乙腈提取液与水分层,但同样不宜直接进样,主要原因是乙腈中尚含有少量水分,当长期水分进入色谱柱时对固定相稳定性影响很大,损坏色谱柱。含有少量水分乙腈用无水硫酸钠来吸收水分效果很差,而且吹干非常费时,对快速检测不利。通过定量加入乙酸乙酯后,乙腈中的少量水分容易被无水硫酸钠所吸收,然后可以进样,对于复杂基质食品,不通过其他净化手段,基本不存在干扰峰,对于低浓度的样品的检测非常有利。

参考文献:

[1] BO Zhong-ding(鲍忠定),XU Jia-fei(许佳飞),XU Rong-nian,et al(许荣年等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学) [J],2004,32(2):270.

[2] GUO Lan(郭 岚),XIE Ming-yong(谢明勇),YAN Ai-ping(鄢爱平),WAN Yi-qun(万益群). Journal of Analytical Science(分析科学学报) [J],2007,23(2):167.

[3] YOU Fei-ming(游飞明),WEN Qi-xiang(翁其香). Fujian Analysis & Testing(福建分析测试) [J],2005,14(4):2290.

[4] Lin H J,Choong Y M.J. Food Drug Anal. [J],1999,7(4):291.

[5] LIU Qing(刘 青),WAN Yi-qian(万一千),WU Hong-jin,et al(吴宏巾等). Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志) [J],2002,12(3):288.

[6] LI Ying(李 英),LIU Li(刘 丽),LIU Zhi-hong,et al(刘志红等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室) [J],2003,22(03):62.

[7] GB/ T 5009.30-2003. Determination of Butylated Hydroxyanisole and Butylated Hydroxytoluene in Foods(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]. Beijing(北京):Chinese Standard Press(中国标准出版社)2003.

[8] Pang G F,Fan C L,Liu Y M,et al. Food Additives and Contaminants(食品添加剂及污染物) [J],2006,23(8):777.

A Simple Method for the Simultaneous
Determination of 7 Food Additives in Foods
with Complex Matrices by GC/ MS

ZHAN Jia * , YU Xue-jun , HUANG Wei , FAN Yuan-mu , PENG Jin-feng ,
XIE Dong-hua , SHI Jun , HUANG Shao-tang

(Ningbo Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau of P. R. C, Ningbo, Zhejiang 315012)

Abstract: A simple and rapid method was described for the determination of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, butylparaben, BHA, BHT and TBHQ in food with complex matrices, by gas chromatography with mass chromatography(GC/ MS). The detection limits were 0.05 to 0.5 mg/ kg for all compounds based on a 5.0 g sample. Overall recoveries (%) and relative standard deviations(RSD) ranged from 94.4% to 105.1% and from 3.9% to 9.9%, respectively for all analytes. The method might be useful for the quality surveillance of food with complex matrix.

Keywords: GC/ MS; Parabens; Antioxidant; Complex matrix