

毛细管气相色谱内标法同时测定食品中 8 种防腐剂

鲍忠定* 许佳飞 许荣年 顾秀英

(浙江省轻工业研究所质量检验中心, 杭州 310009)

1 引言

食品防腐剂具有杀灭或抑制微生物增殖的作用而被广泛应用在各类食品、饮料中。在食品中添加适量的防腐剂虽然可防止变质, 延长食品的保质期, 但过量食用对人体有一定毒性。利用气相色谱法测定食品中脱氢乙酸、丙酸、苯甲酸、山梨酸、对羟基苯甲酸酯类(尼泊金酯)已有报道, 但方法大多采用水蒸气蒸馏或低沸点溶剂提取, 外标法定量其中的单一组分, 并且操作繁琐费时费溶剂。目前尚未见到一次性同时简便、快速、准确测定食品中 8 种防腐剂的文献报道。本实验探讨了用毛细管气相色谱内标法一次性同时测定 8 种防腐剂的可行性, 结果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂 Agilent 6890 Plus 气相色谱仪; 7683 自动进样器, HP ChemStation 化学工作站(美国安捷伦公司)。正十一烷酸(Fluka 试剂), 苯甲酸、山梨酸(国家标准物质研究中心提供), 脱氢乙酸(Sigma 试剂), 丙酸为色谱纯(上海试剂一厂), 对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸丁酯均为化学纯(汕头市光华化学厂)。8 种食品防腐剂标准工作液: 1.0 g/L, 用丙酮配制; 正十一烷酸内标使用溶液: 3.0 g/L, 用丙酮配制。

2.2 色谱条件 色谱柱: HP-innowax 毛细管柱(30 m \times 0.32 mm i. d.); 柱温: 130 $^{\circ}$ C, 以 10 $^{\circ}$ C/min — 230 (15 min); 进样口和 FID 检测器温度均为 250 $^{\circ}$ C; 载气: 高纯氮; 柱流速: 2.0 mL/min(恒流); 分流比 30:1; 进样量 1 μ L。

2.3 样品处理 称取 5.00 g 样品于 250 mL 分液漏斗中, 加 10 mL 饱和氯化钠溶液, 1 mL 正十一烷酸内标使用液, 1 mL 盐酸溶液(11)酸化, 用 50 mL 乙醚提取 2 次, 每次振摇 2 min, 把乙醚提取液合并。用 10 mL 饱和氯化钠溶液洗涤一次, 弃去下层。乙醚醚层用无水硫酸钠脱水后滤过, 在旋转蒸发器中通氮气浓缩至近干。残液用丙酮定容至 10 mL。

3 结果与讨论

3.1 色谱分离 在日常工作的基础上, 改变柱温条件和柱流量, 在分辨率良好且保留时间适合的条件下, 我们选择所拟定的色谱条件得到上述 8 种食品防腐剂: 丙酸、山梨酸、脱氢乙酸、苯甲酸、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸丁酯的保留时间分别为 2.74、7.15、7.59、9.56、15.65、16.23、18.42 和 21.63 min, 内标正十一烷酸的保留时间为 9.02 min。

3.2 标准曲线与检出限 准确量取标准工作液 0、1.0、2.0、3.0、4.0 和 5.0 mL 于 6 个 10 mL 容量瓶中, 各加入 1.0 mL 内标使用液, 用丙酮定容, 进行色谱分析。上述 8 种食品防腐剂丙酸、山梨酸、脱氢乙酸、苯甲酸、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸丁酯浓度范围在 0~0.5 g/L 时, 以标准物与内标物的浓度比为横坐标, 对应峰面积比为纵坐标作线性回归分析, 并根据信噪比 $S/N=3$, 计算最低检测浓度, 结果分别为 $Y=28.0095X+0.3633$, $r=1.0000$, 检出限为 1.5 mg/L; $Y=42.9876X-0.0715$, $r=1.0000$, 检出限为 1.0 mg/L; $Y=30.4013X+0.4078$, $r=1.0000$, 检出限为 1.5 mg/L; $Y=45.5597X+0.3082$, $r=1.0000$, 检出限为 1.0 mg/L; $Y=40.0207X+0.8277$, $r=1.0000$, 检出限为 2.0 mg/L; $Y=41.9835X+0.8362$, $r=1.0000$, 检出限为 2.0 mg/L; $Y=43.4852X+0.7931$, $r=1.0000$, 检出限为 2.0 mg/L; $Y=43.8096X+0.6654$, $r=1.0000$, 检出限为 2.0 mg/L。说明该方法灵敏度高, 线性良好, 完全能满足日常检测的需要。

3.3 方法的精密度和回收率 精确称取雪碧样品饮料 12 份, 一分为二, 其中一份各加入标准工作液 0.50 mL, 然后按 2.3 进行处理。计算得上述 8 种食品防腐剂的相对标准偏差分别为 3.6%、2.2%、2.2%、2.0%、2.4%、2.2%、2.0% 和 2.1%; 加标回收率分别为 89.4%~98.5%、91.0%~96.6%、90.1%~95.4%、95.5%~100.5%、92.9%~99.2%、93.7%~99.6%、94.1%~99.6% 和 95.4%~100.4%。说明该方法较为准确可靠。

3.4 样品测定 测定了两种食品中的防腐剂, 结果为雪碧饮料中苯甲酸的含量为 0.12 g/kg, 其他 7 种防腐剂的含量未检出; 某酱油样品中脱氢乙酸、苯甲酸、对羟基苯甲酸乙酯含量分别为 0.28、0.49 和 0.19 g/kg, 其他 5 种防腐剂的含量未检出。

2002-11-18 收稿; 2003-03-17 接受