

# 气相色谱测定食品中脱氢乙酸的前处理方法研究

王 勃

(福州市产品质量检验所, 福建 福州 350002)

**摘要:** 本文建立了一种适用于食品中脱氢乙酸等常见的防腐剂的简单便捷的前处理方法。样品通过蒸馏, 馏出液采用乙酸乙酯萃取, 萃取液进GC-FID检测。脱氢乙酸在1.0~200.0mg/kg范围内呈良好的线性关系, 检出限为1.0 mg/kg (S/N 3), 添加平均回收率91%~107%, RSD<10%。方法结合了筛选和确证两个过程, 针对不同类型样品, 回收率高, 可靠性强, 简单容易便捷, 符合分析要求。

**关键词:** 蒸馏; 气相色谱; 脱氢乙酸; 防腐剂

食品工业的飞速发展伴随各种各样食品添加剂产生, 各类防腐剂用于延长食品保存期。苯甲酸钠、山梨酸钾、尼泊金酯、丙酸钙等都是传统使用的食品防腐剂, 但食品的不同pH值对传统防腐剂的抑菌能力、抗菌范围影响较大, 还有异味等一些不足之处。脱氢乙酸是一种广谱、抑菌力极强的防霉防腐剂, 对霉菌、酵母菌、细菌有较强的抑制能力<sup>[1]</sup>, 近年来被广泛地使用。但由于脱氢乙酸对人和动物存在一定的毒害性, 大量使用此类防腐剂严重危害人体健康, 许多国家对这种防腐剂在食品中的使用都有严格的规定, 日本规定允许用于食品中最高残留限量为0.5g/kg; 我国食品安全标准GB 2760中也规定脱氢乙酸只能用于果汁、酱菜、馅料、面包、糕点、发酵豆制品等几类产品, 最大使用量为0.3g/kg~0.5g/kg<sup>[2]</sup>。目前违规企业通常存在超标和超范围使用, 在日常检测中就发现脱氢乙酸被超范围使用于一些即食

水产品 and 蛋制品中。准确测定食品中的脱氢乙酸是确保食品安全的一个重要研究课题, 由于技术监督部门的省、市、县之间检测机构的设施及技术有一定差距, 因此县一级技术机构实现对此类防腐剂的简易、便捷检测将具有非常重要的意义。

脱氢乙酸防腐剂的分析方法主要有分光光度法<sup>[3]</sup>、气相色谱法<sup>[4]</sup>、高效液相色谱法<sup>[5]</sup>等。气相色谱法和高效液相色谱法灵敏度高, 分析快捷。两种色谱法还存在一些不足, 含脂样品要经过有机溶剂萃取, 前处理过程繁杂, 除杂除脂过程易损失; 液体样品要先调碱性, 再调酸性, 再过固相萃取柱提取, 过程同样繁杂, 而且液相色谱流动相及检测波长的选择方面也不够理想, 色谱峰拖尾严重。本文建立了简单、容易的蒸馏法并结合GC的检测方法, 该方法使样品预处理所用设备大为简化, 使用费用低, 并能保证其分析速度, 高的灵敏度, 具有良好的精密度与线性范

收稿日期: 2011-02-16

作者简介: 王勃, 男, 福州市产品质量检验所, 工程师

围,检测结果令人满意。

## 一、材料与方法

### (一) 仪器及其工作条件

玻璃蒸馏装置(图1),接收瓶外要冰水浴;GC2010气相色谱仪(日本,岛津公司),色谱柱:DB-1(30m×0.25mm×0.25μm),程序升温(DB-1柱):初温70,以7/min升至140,保持5min,后运行210保持5min;进样口温度:230;进样方式:分流;进样量:1μL;载气:99.999高纯N<sub>2</sub>;流量:2.3mL/min;FID检测器温度:250。

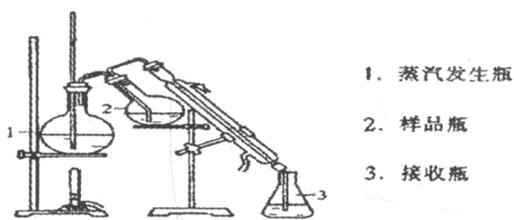


图1 蒸馏装置图

### (二) 试剂和标准溶液

脱氢乙酸标准品(DHA,纯度99.5%)购自美国Chem service公司;乙酸乙酯、乙醚(色谱级)(天津光复精细化工研究所);酒石酸、氯化钠、硅氧树脂、无水硫酸钠为分析纯。

### (三) 试验方法

1、标准储备溶液:准确称取脱氢乙酸标准品0.05g(精确至0.0001g)溶于乙酸乙酯中,定容至50.0mL,此溶液每毫升含脱氢乙酸1000μg。

2、标准使用溶液:准确移取一、(三)、3中的标准溶液配制成脱氢乙酸标准使用浓度系列:1.0、5.0、10.0、30.0、50.0、100.0、150.0、200.0μg/mL。

### 3、样品的前处理

样品(豆沙馅料、咸蛋、果蔬汁):称取5g的样品,用100mL水转移至圆底烧瓶中(固体试样先与30mL水混合粉碎均匀后转移),用15%酒石酸溶液调节样液pH为2~3,加50g氯化钠,加水至总体积200mL。进行蒸馏,收集馏出液100mL,移入分液漏斗,加氯化钠使馏出液形成氯化钠的饱和溶

液,用10.5mL乙酸乙酯提取2次,浓缩至5mL。

### 4、测定

标准工作溶液和样液中待测组分响应值均在仪器检测线性范围内。标准工作溶液和样液等体积参插进样测定。在上述色谱条件下,脱氢乙酸的保留时间约为8.500min。标准谱图、样品豆沙馅料的色谱图见图2、3。

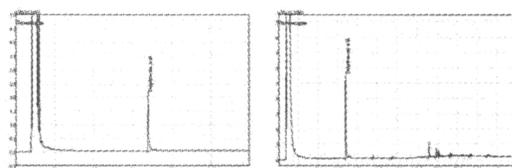


图2 脱氢乙酸标准品  
色谱图

图3 豆沙馅料中脱氢乙酸  
色谱图

## 二、结果与讨论

### (一) 前处理方法的优越性

#### 1、提取方式的选择

在GB/T 5009.121-2003方法中,样品需加酸调节溶液成酸性,再用乙醚提取3次,后用饱和氯化钠、碳酸氢钠溶液3次洗涤乙醚提取液,并过脱脂棉脱脂,整个操作过程繁杂重复。样品(如:馅料、咸蛋)中若脂肪含量高,用乙醚(或其它有机溶剂)提取同时会将大量脂肪带入提取液,虽经脱脂棉脱脂,在浓缩提取液时还是发现有一定的脂肪残留,脂肪最终会进入气相色谱的毛细管柱,造成GC分析上干扰,同时毛细柱不易清除这些高沸点的杂质,从而造成污染;而GB/T 23377-2009方法中,针对不同样品需要采用不同的处理过程,对含脂含蛋白的样品处理繁杂,提取液还要通过固相萃取柱来除去干扰;最新ASE+GPC技术<sup>[6]</sup>虽然简单快捷并有高的分析速度和灵敏度,但所用设备昂贵,使用成本高,而且基层技术机构尚无法普及这些设备。采用蒸馏法就可以很好解决这些问题,玻璃蒸馏装置价格便宜,操作简单,可以适用不同品种样品,但操作中也要注意:要保持蒸馏装置的气密性、样品需经彻底粉碎、调节样液pH值为2~3、接收瓶外要冰水浴。图4、5分别是采用GB/T 5009.121中的处理方法与采用蒸馏方

法的GC色谱图的不同反映,采用蒸馏方法对色谱柱也是很好的保护。

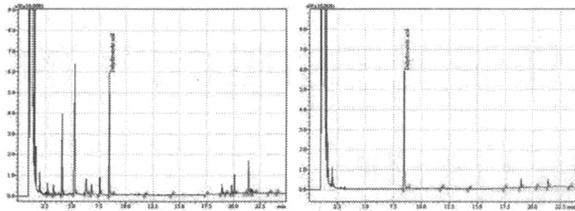


图4 咸蛋采用GB/T 5009.121 图5 咸蛋采用蒸馏方法  
中的处理方法色谱图 色谱图

## 2、萃取溶剂的确定

脱氢乙酸难溶于水,在弱碱性水溶液(pH值7~8)中溶解度较大,易溶于乙酸乙酯、丙酮、乙醚等有机溶剂。分别选用乙醚(GB/T 5009.121标准中使用)、乙酸乙酯作为萃取溶剂,对同一样品5.0g馏出液100mL(豆沙馅料,加氯化钠使馏出液形成氯化钠的饱和溶液)各用10,5,5mL萃取溶剂提取三次,每次萃取静置5min,进GC-FID以测三次萃取液中脱氢乙酸含量,计算每次萃取含量占三次萃取总值的百分比,比较结果见表1。

表1 不同萃取液萃取3次的脱氢乙酸含量及比例

萃取溶剂	次数	萃取溶剂量, mL	脱氢乙酸含量, mg/L	所占总量百分比, %
乙醚	第一次	10	77.3	95.5
	第二次	5	9.2	10.2
	第三次	5	3.9	4.3
乙酸乙酯	第一次	10	84.6	92.9
	第二次	5	6.2	6.8
	第三次	5	0.3	0.03

## (二) 标准曲线与检出限

脱氢乙酸标准工作液用乙酸乙酯稀释定容,配制脱氢乙酸浓度系列为1.0、10.0、25.0、50.0、75.0、100.0、150.0、200.0mg/L。以它们的峰面积与其质量浓度进行线性回归,得出回归方程和相关系数见表2,试验结果表明,脱氢乙酸在1.0~200.0mg/L时,其质量浓度与峰面积之间存在良好的线性关系。

表2 脱氢乙酸的保留时间、回归方程和检出限

标准品	保留时间, min	回归方程	R <sup>2</sup> 值	检出限, mg/kg
脱氢乙酸	8.500	$Y=8.675 \times 10^{-5}X+8.580$	0.9997	1.0

将标准品配制成浓度较低的一组溶液,对每个浓度样品测定3次,记录每次测得的信号强度S与背景信号强度N,取S和N均值,以能达到S/N 3时样品的浓度为标准样品溶液的最低检限。对豆沙

馅料中以脱氢乙酸的添加水平为1.0mg/kg。分析试验结果表明回收率都在90%~107%之间,色谱峰明显,因此把此浓度作为最低检测限。

## (三) 准确度和精密度

取(豆沙馅料、咸蛋)样品各5.00g(称准至0.01g),在样品中加入适量标准溶液,样品按一、(三)、3的方法处理。同一天内每一浓度重复6次,取平均值,计算日内平均回收率以及变异系数。结果见表3。测定结果表明方法回收率满意,同一添加水平的回收率的相对标准偏差范围均小于10%,重复性好,符合分析要求。

表3 样品中脱氢乙酸的加标回收及精密度结果(n=6)

加标标样	加标浓度 mg/kg	豆沙馅料		咸蛋	
		平均回收率, %	精密度 RSD, %	平均回收率, %	精密度 RSD, %
脱氢乙酸	1.0	91.3	5.5	90.5	5.3
	10.0	93.1	4.3	92.7	4.7
	25.0	95.7	4.1	94.8	4.3
	50.0	100.6	3.9	99.6	3.5
	75.0	106.2	3.5	103.7	3.1

## 三、结论

本文建立了食品中脱氢乙酸测定采用蒸馏方法的前处理技术,与GB/T 5009.121、GB/T 23377中处理方法相比,该方法具有前处理简单,萃取溶剂使用量少,处理时间短,目标物提取及干扰物净化彻底。同时该方法的提取、净化效果明显,具有较高的灵敏度和精确度,适用于广大基层的技术机构对食品中脱氢乙酸的检测。

## 参考文献:

- [1] 陈小萍, 龚劭刚. 脱氢乙酸的合成与应用[J]. 化工时刊, 2005, 19(4): 7-8.
- [2] GB 2760 - 2007 食品添加剂使用卫生标准[S]. 中华人民共和国卫生部, 2008.
- [3] SN/T 0859 - 2000 进出口酱油中脱氢乙酸的测定方法[S]. 中华人民共和国国家出入境检验检疫局, 2000.
- [4] GB/T 5009.121 - 2003 食品中脱氢乙酸的测定[S]. 中华人民共和国卫生部, 2004.
- [5] GB/T 23377 - 2009 食品中脱氢乙酸的测定 高效液相色谱法[S]. 中华人民共和国卫生部, 2009.
- [6] 王勃. 食品中脱氢乙酸测定的快速前处理方法[J]. 福建分析测试, 2010, 19(3): 62-66.

(下转29页)

像的分辨率和冷点源成像的分辨率的结果见下表。

SPECT 机型 检测编号	双探头符合线路		单探头	
	冷区分辨率	热区分辨率	冷区分辨率	热区分辨率
1	9.2	11.4		
2	9.2	11.4		
3			9.2	11.4
4			9.2	14.3
5			11.4	14.3

从检测结果分析，双探头符合线路机型的分辨率明显优于单探头机型的。各台单探头机型SPECT的冷区分辨率和热区分辨率有较大的差别，其中检测编号3的单探头SPECT是新安装使用半年内的新机，与双探头符合线路机型的分辨率相当。临床和医学工程的专家认为检测结果直观、客观、针对性强，有利于正确诊断疾病，对于判断

SPECT性能有很好的作用。

#### 参考文献：

- [1]中华医学会，临床技术操作规范·核医学分册（M）.人民军医出版社，2004.
- [2]北京大学医学部.核医学（M）.北京大学出版社，2006.
- [3]赵庆军，等. SPECT应用质量检测方法[J]. 中国医学装备，2005（10）：53-55.
- [4]江苏省地方计量检定规程.《JJG（苏）69-2008 单光子发射计算机断层成像装置》.
- [5]福建省地方计量技术规范.《JJF（闽）1030-2010 单光子发射计算机断层成像装置（SPECT）校准规范》.
- [6]张锦明，等.上海市SPECT质控分析.全国第九届核医学电子学学术会议论文集，2005.

## Analysis and Determination of Single Photon Emission Computed Tomography

CHEN Jiangong<sup>1</sup>, SUN Liming<sup>2</sup>

(1、Fujian Metrology Institute, Fuzhou 350003, Fujian, China)

(2、Fujian Provincial Hospital, Fuzhou 350003, Fujian, China)

**Abstract:** This paper briefly presents the principle of the Single Photon Emission Computed Tomograph (SPECT), two technical features of SPECT analysis and indicates the vital relation between SPECT quality and precise diagnoses. Then it raises the measurement method to ensure the precise of tomography, including standard equipment, calibration condition and standard process. Experimental result and analysis are given.

**Key words:** SPECT; Tomography; Analysis; Determination

(上接25页)

## A Simple Pretreatment Method for the GC Detection of Dehydrogenetic Acid in Foods

WANG Qing

(Fuzhou Product Quality Monitoring Bureau, Fuzhou 350025, Fujian, China)

**Abstract:** In this paper a simple method for the extraction of dehydroacetic acid from foods by distilling was established. Together with GC-FID, the method has been successfully used to dehydroacetic acid in food. The calibration curve was linear in the range of 1.0 ~ 200.0 mg/kg. The detection limit was 1.0 mg/kg (S/N = 3). The additional average recovery ranged between 91% - 107%, and RSD was less than 10%. This method was proved to be a highly selective, retrievable, easy measure with combination of screening and authentication processes for different types of samples, which meets the analysis requirements.

**Key words:** Distillation; Gas chromatography; Dehydroacetic acid; Antiseptic