

离子色谱法对液体食物产品中的安息香酸盐的检测

杨静

(上海市计量测试技术研究院理化分析室 上海 201203)

摘要 介绍了一种简单的离子色谱方法,用来直接检测液态食品中的安息香酸盐。采用全新的 ICS-3000 型多功能离子色谱仪,淋洗液自动发生装置在线产生氢氧化钾淋洗液,配合高容量的 IonPac AS18 色谱柱使用,对标准溶液和多种基体的实际样品进行了检测。样品只需要进行稀释和超声脱气即可直接进样,具有操作方便、重现性好、灵敏度高等特点,用于实际样品的检测,加标回收率结果也较为理想。经合作实验室、美国 FDA 和美国戴安公司多方验证,该方法可作为标准方法进行推广。

关键词 离子色谱;食品;安息香酸盐

中图分类号 O657.7*5

Determination of Benzoate in Liquid Food Products by Reagent-Free Ion Chromatography

Yan Jing

(Shanghai Institute of measuring and testing, Physical & Chemical Analysis Department, Shanghai, 201203, China)

Abstract A simple ion chromatography method was described for the direct determination of benzoate in liquid food products. Brand-new ICS-3000 ion chromatography system with reagent free eluent generation device were used with high capacity IonPac AS18 column by which standard solutions and actual samples were analysed and the results are satisfied. Only dilution and de-gas process need to be done before injection. This method which has the advantages of easy operation, good reproducibility, high sensitivity etc and the spiked results are very good as well. Proven by our cooperation labs, US FDA and US Dionex, this method can be used as the standard method to analyse Benzoate in food and Beverage matrix.

Key words Ion chromatography; food; Benzoate

1 引言

我们通常在很多食物产品中,如苏打饮料、果汁、酱油、果酱和果冻等,添加一些防腐剂以防止食品变质。由于安息香酸盐具有低毒无味的特点和抗菌能力,从二十世纪早期开始,就作为防腐剂在世界范围内广泛应用^[1]。美国食品药品监督管理局(FDA)对安息香酸盐作为防腐剂的使用做出了相应规定。FDA 规定了在食品制造业和饲料行业,安息香酸盐的最大允许浓度为 0.1%^[2]。欧盟立法委员会也规定(95/2/EC 号法令),在软饮料中,安息香酸盐的最大含量不得超过 0.015%,在其他食品中不得超过 0.2%^[3]。如果在软饮料中使用超过 0.1%安息香酸盐,则其味道可能会被改变^[1]。

因而必须要研发出一种方法对样品中的安息香酸盐进行检测。食品、饮料和其它样品中安息香酸或其相应盐的常规检测方法包括滴定法、离子选择性电极检测法、气相色谱(GC)、薄层色谱和高效液相色谱(HPLC)等。由于在处理分析大量样品时,上述很多方法都具有明显的缺陷,往往需要配合溶剂萃取、衍生步骤等使用^[4],操作复杂且耗时较多,在环境质量控制中都不太合适。本文主要介绍了一种简单的离子色谱方法直接检测液态食品中的安息香酸盐。此方法使用只加水离子色谱系统,通过电解产生的氢氧化钾作为淋洗液,只需要添加去离子水,使得操作过程大为简化。

2 仪器及试剂

2.1 仪器

ICS-3000 离子色谱仪(美国戴安公司),它包括:配备有脱气装置的泵;柱温箱;淋洗液在线发生器;氢氧化钾淋洗液在线发生器罐;CR-ATC 捕获柱;AS 50 自动进样器;Chromeleon 6.8 色谱工作站。

2.2 试剂和标准溶液

二次去离子水,电阻率不低于 $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$;

1000 mg/L 安息香酸钠标准溶液:准确称取 0.119g 安息香酸钠(99%,Sigma-Aldrich)溶解于 100 mL 去离子水中。系列浓度的工作标准溶液可以通过稀释此标准溶液获得。

2.3 色谱条件

色谱柱:IonPac AS18 分析柱(4×250mm);IonPac AG18 保护柱(4×50mm);

淋洗液(淋洗液在线发生器产生):0—10 min, 35 mM KOH; 10—12 min, 35—40 mM KOH; 12.1—20 min, 35 mM KOH;

流速:1.0 mL/min;温度:30℃;进样量:25μL;

检测方式:抑制型检测器,ASRS ULTRA II 4mm,自循环模式,抑制电流 112 mA。

2.4 样品准备

在稀释充气碳酸样品之前需将其超声脱气。在进样前除将无糖苏打饮料稀释 20 倍以外,其它样品都直接用去离子水以 1:100 的比例稀释。

收稿日期:2008-04-14

作者简介:杨静,女,高工。

现代科学仪器 2008 3

19

3 结果与讨论

3.1 色谱柱选择

综合考虑各种色谱柱的特性和分离能力,最终选择 IonPac AS18 色谱柱来完成液态食品饮料中的安息香酸盐的测定。IonPac AS18 色谱柱是一种高容量的氢氧化物选择型阴离子交换柱,较高的柱容(285 μ eq/column)使其可以耐受食品和饮料样品中的很高浓度的离子物质。同时它又具有良好的选择性和分离性能,所以可以将浓度较高的阴离子(如氯离子和磷酸根离子)分离得很好,与阴离子交换树脂亲和力较强的离子(如柠檬酸盐离子)在合理的时间内洗脱出来。IonPac AS18 色谱柱被发现是目前最适合于进行食品中安息香酸盐分离的色谱柱。

3.2 方法的线性范围及检测限

通过实验发现,本方法测定安息香酸盐的标准曲线浓度范围在 1—20 mg/L 之间。在此浓度范围内,安息香酸盐的浓度响应值呈现良好的线性, r^2 值达到了 0.9998,见表 1。样品稀释液中的离子预期浓度在此范围内。表 1 中同时给出了安息香酸盐的检测限,根据七次重复进样的结果,按照信噪比为 3($S/N = 3$)计算得到的方法检测限为 4.9 μ g/L。

表 1 安息香酸盐的线性范围及方法检测限

分析物	浓度范围 (mg/L)	相关系数 r^2	计算得方法检出 (μ g/L)
安息香酸盐	1—20	0.9998	4.9

3.3 方法精密度

本文中分别测定了包括含糖苏打饮料、无糖苏打饮料、酱油和柠檬汁这四种样品中安息香酸盐,具体测定数据参见表 2。由表可见,多数样品中的安息香酸盐防腐剂的含量约为 0.05 % (500 mg/L),均低于 FDA 规定的 0.1 %。图 1 中给出了对含糖苏打饮料样品处理后稀释 100 倍后的分离色谱图,由于本方法中关注物质为安息香酸盐,柠檬酸盐不是目标分析物,所以在实验中并没有对柠檬酸盐进行定量。

表 2 样品的测定浓度及方法精密度

样品	浓度 (%)	保留时间相对标准偏差 (%)	峰面积相对标准偏差 (%)
含糖苏打饮料	0.043	0.020	0.49
无糖苏打饮料	0.019	0.021	0.44
酱油	0.051	0.055	0.47
柠檬汁	0.048	0.019	0.40

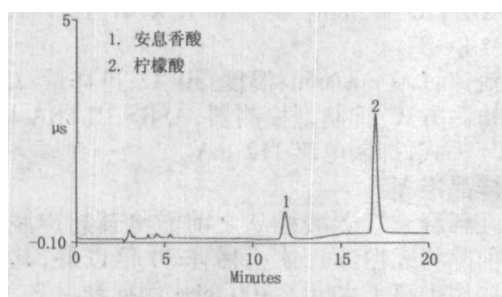


图 1 含糖苏打饮料稀释 100 倍后分离谱图

图 2 和图 3 分别为酱油和柠檬汁样品的分离谱图,AS18 色谱柱的高容量使得它可以在耐受酱油中

的大量氯离子和柠檬汁中的大量柠檬酸盐的同时,对安息香酸盐提供良好的选择性。

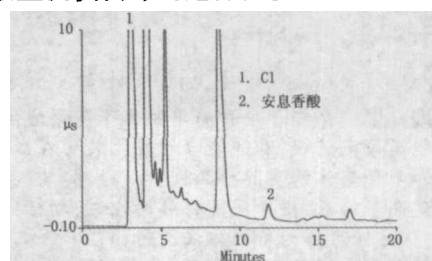


图 2 酱油样品稀释 100 倍后分离谱图

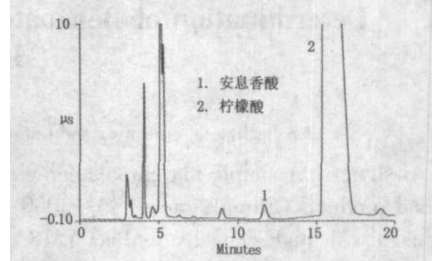


图 3 柠檬汁样品稀释 100 倍后分离谱图

十次重复进样的保留时间和峰面积的标准偏差 (RSD) 分别小于 0.06 % 和 0.50 %,表明使用 RFIC 系统可以得到非常好的重现性。对稀释样品进行加标测定安息香酸盐来计算回收率,三次进样的平均加标回收率在 90—101 % 之间。

表 3 食品中安息香酸盐加标回收率

样品	添加量 (mg/L)	回收率
含糖苏打饮料	4.3	101.2
无糖苏打饮料	9.6	90.2
酱油	4.8	94.5
柠檬汁	4.7	97.7

4 结 论

本文建立了一种简单而可靠的检测食品中安息香酸盐的方法,采用只加水离子色谱系统,通过高容量氢氧化物型离子色谱柱对安息香酸盐进行分离检测,样品在进样前只需要被简单稀释而无需其它复杂的前处理过程。除安息香酸盐外,此方法还可以检测出食品中其他阴离子,如柠檬酸盐、氯离子和磷酸根离子等。与传统方法相比,只加水离子色谱法更加简单方便,使用者只需操作 Chromeleon 工作站软件就可以实现对氢氧化物淋洗液浓度的完全控制。

参考文献

- [1] Velsicol Chemical Corporation, Product Information Bulletin; Sodium Benzoate Food Grade, FCC; <http://www.velsicol.com/aspa/documents/pibs/pdfpib42.pdf>
- [2] U. S. Food and Drug Administration. Code of Federal Regulations; Title 21 Volume 6, Section 582.3733 sodium benzoate; U. S. Government Printing Office, Washington, DC, Revised April 1, 2003
- [3] European Parliament and Council Directive No. 95/2/EC. Food Additives Other Than Colours and Sweeteners; February, 1995
- [4] Association of Official Analytical Chemists (AOAC). Benzoic Acid and Sorbic Acid in Food; Method 983.16; Gaithersburg, MD, 1995