

气相色谱法同时测定食品中 11种防腐剂

侯瑞霞, 吴青*

(广东省华南农业大学食品质量与安全重点实验室, 广州 510642)

[摘要] 目的: 建立同时测定食品中 11种防腐剂的气相色谱分析方法。方法: 样品酸化后用乙酸乙酯提取, 弱极性毛细管色谱柱 DB-5 分离, FID 检测。结果: 11种防腐剂在 25 μg/ml~1000 μg/ml 范围内呈线性关系, 相关系数达到 0.999 以上, 11种防腐剂的检出限在 0.73 mg/kg~2.61 mg/kg。在牛奶、蜜饯橄榄、广式月饼、橄榄菜中的平均加标回收率为 70.1%~98.2%。结论: 该法快速、检测效率高、线性范围宽、检出限较低、实用性较强, 为食品中复配使用多种防腐剂的测定提供了一种快速灵敏的方法。采用本方法对市售的 5种食品(卤蛋、辣椒酱、卤水汁、火腿肠、即食下饭酱菜)进行检测, 样品中不同程度检出 11种防腐剂, 说明目前食品加工中普遍存在复配使用防腐剂的现象。

[关键词] 气相色谱; 食品; 防腐剂

[中图分类号] O657.7⁺1

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-8685(2011)04-0865-03

Simultaneous determination of 11 preservatives in foods by gas chromatography

HOU Rui-xia, WU Qing*

(SCAU Guanglong Provincial Key Laboratory of Food Quality and Safety, Guangzhou 510642, China)

[Abstract] **Objective** To establish a GC-FID method for the simultaneous determination of 11 preservatives in processed foods. **Methods** After acidification, the sample was extracted with ethyl acetate. The extract was separated using DB-5 capillary column and detected by GC with FID detector. **Results** The linear ranges and coefficients of correlation of the method were 25 μg/ml~1000 μg/ml and above 0.999 for 11 preservatives, respectively. The detection limits were between 0.73 mg/kg~2.61 mg/kg. The recoveries were between 70.1%~98.2% with the relative standard deviations of 1.53%~8.89%. **Conclusion** The developed method is rapid, effective and practical and has been used for the determination of 11 preservatives in 5 kinds of foods. The results showed that multiple preservatives existed in preserved foods.

[Key words] Gas chromatography; Food; Preservatives

防腐剂是用来防止或减缓食品因微生物、酶或者化学变化导致营养成分的损失或变质, 从而延长食品货架期^[1]的物质, 目前被批准可用于食品中防腐剂的种类很多, 包括苯甲酸等共 32类^[2]。

在食品加工中混合使用防腐剂的现象愈来愈普遍, 此外, 违禁使用非食用防腐剂的现象也时有存在^[3,4]。国标利用高效液相色谱法检测苯甲酸、山梨酸^[5], 利用气相色谱法检测脱氢乙酸和对羟基苯甲酸酯类^[6,7], 尚未有同时检测 11种防腐剂的气相色谱法报道。因此, 为提高检测效率, 有必要建立可同时检测多种防腐剂包括非食用防腐剂的方法^[8]。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

Chroms 500气相色谱仪带火焰离子化检测器(FID)和 82

位自动进样器(美国 Perkin Elmer 公司); Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司); 旋转蒸发器(日本 EYELA 公司); 离心机(北京医用离心机厂); 数控超声波清洗器(昆山市超声波仪器有限公司); 搅拌机。

苯甲酸(BA)、山梨酸(SA)、脱氢乙酸(DHA)、对羟基苯甲酸甲酯(MP)、对羟基苯甲酸乙酯(EP)、对羟基苯甲酸丙酯(PP)、对羟基苯甲酸异丙酯(IPP)、对羟基苯甲酸丁酯(BP)、对羟基苯甲酸异丁酯(IBP)、对羟基苯甲酸庚酯(HP)、富马酸二甲酯(IMF), 均购于北京百灵威科技有限公司; 乙酸乙酯、氯化钠、正己烷、乙醚、无水乙醇、石油醚、盐酸、无水硫酸钠为天津市大茂化学试剂厂产品; 二氯甲烷为天津市富宇精细化工有限公司产品。

1.2 样品前处理

取粉碎混合均匀的样品 5 g 左右于 50 ml 离心管中, 加入 1 ml 盐酸 2 ml 酸化, 加入饱和氯化钠溶液 10 ml 和乙酸乙酯 25 ml 加盖。漩涡震荡 1 min, 然后超声 10 min, 静置分层, 将上层有机层转移至分液漏斗中。在残渣中加入 25 ml 乙酸乙酯, 漩涡 1 min, 超声 5 min 提取, 将上层有机层转移至上述分

[作者简介] 侯瑞霞(1985-), 女, 研究生, 主要研究色谱仪器法检测食品中添加剂含量。

* 通讯联系人, E-mail: wuqing@scau.edu.cn

液漏斗中。在残渣中加入 10 ml 乙酸乙酯, 震荡, 收集有机层于分液漏斗中。加入 10 ml 饱和氯化钠溶液于分液漏斗中, 加塞振摇, 放置分层。去除下层水层, 再加入 10 ml 饱和氯化钠溶液振摇, 弃去下层。将上层有机溶剂转移至锥形瓶中, 加无水硫酸钠脱水。5 h 后过滤, 滤液在 30℃ 水浴中蒸至近干, 用 5 ml 乙酸乙酯溶解残液等待上机检测。

1.3 测定方法

1.3.1 色谱条件 色谱柱: DB-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 流动相: N₂, 流速 2 ml/min; 进样口温度: 200℃; 检测器温度: 300℃; 进样量: 1 μl; 分流比: 20:1; 衰减: -4; 氢气: 45 ml/min; 空气: 450 ml/min; 程序升温: 65℃, 保持 1 min; 30℃/min 升至 190℃ 后, 2℃/min 降至 188℃, 2℃/min 升至 190℃, 30℃/min 升至 280℃, 保持 1 min。

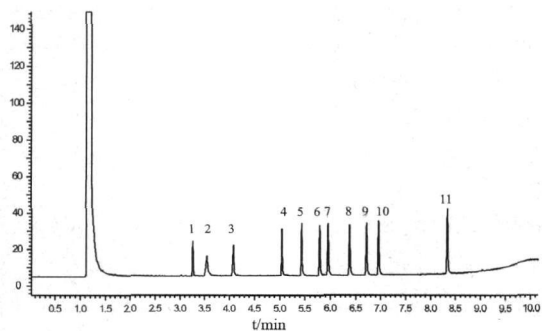
1.3.2 标准曲线的绘制 准确吸取适量体积的 11 种防腐剂混合标准溶液 (各防腐剂浓度均为 1000 μg/ml), 用乙酸乙酯稀释, 配制浓度分别为 25 μg/ml, 50 μg/ml, 100 μg/ml, 200 μg/ml, 400 μg/ml, 600 μg/ml, 800 μg/ml 的系列混合标准溶液。各取 1 μl 进样, 以峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标绘制标准曲线。

1.3.3 样品的测定 取 1 μl 处理好的样品溶液进样, 用保留时间定性, 以峰面积定量。

2 结果与讨论

2.1 方法的线性范围与检出限

11 种防腐剂的色谱图见图 1; 以待测物峰面积对其浓度作标准曲线, 结果见表 1。



1 富马酸二甲酯; 2 山梨酸; 3 苯甲酸; 4 脱氢乙酸; 5 对羟基苯甲酸甲酯; 6 对羟基苯甲酸乙酯; 7 对羟基苯甲酸异丙酯; 8 对羟基苯甲酸丙酯; 9 对羟基苯甲酸异丁酯; 10 对羟基苯甲酸丁酯; 11 对羟基苯甲酸庚酯

图 1 11 种防腐剂色谱图

从图 1 可看出, 11 种防腐剂可获得良好的分离, 且在 11 min 内完成 11 种防腐剂的检测。

表 1 的结果显示, 11 种防腐剂在 25 μg/ml ~ 1000 μg/ml 范围内呈良好的线性关系, R² 均大于 0.999。

在空白样品添加 5 mg/kg 的标准溶液, 经前处理分析测定其信噪比 (S/N)。以空白样品的 3 倍基线噪声所对应的待测物浓度为本方法的检出限^[9], 当取样量为 5 g 时, 11 种防腐剂的方法检出限为 0.73 mg/kg ~ 2.61 mg/kg。

表 1 11 种标准品的回归曲线和线性相关系数

防腐剂	线性回归曲线	线性范围	相关系数	检出限
		(mg/L)	(r)	(mg/kg)
富马酸二甲酯	Y = -553.8 + 124.0X	25~1000	0.9995	2.61
山梨酸	Y = -9372.8 + 227.0X	25~1000	0.9996	0.94
苯甲酸	Y = -8503.4 + 246.1X	25~1000	0.9996	1.00
脱氢乙酸	Y = -1091.1 + 150.9X	25~1000	0.9996	1.21
对羟基苯甲酸甲酯	Y = -599.9 + 206.6X	25~1000	0.9999	1.05
对羟基苯甲酸乙酯	Y = 898.7 + 599.6X	25~1000	0.9998	0.93
对羟基苯甲酸丙酯	Y = -954.2 + 228.3X	25~1000	0.9999	0.91
对羟基苯甲酸异丙酯	Y = -827.0 + 233.3X	25~1000	0.9998	0.90
对羟基苯甲酸丁酯	Y = -1563.6 + 241.8X	25~1000	0.9996	0.87
对羟基苯甲酸异丁酯	Y = -980.3 + 237.9X	25~1000	0.9997	0.86
对羟基苯甲酸庚酯	Y = -233.1 + 278.4X	25~1000	0.9998	0.73

2.2 精密度和回收率试验

在超高温杀菌 (UHT) 牛奶、蜜饯橄榄、广式月饼、橄榄菜样品中添加 500 μg/ml 的防腐剂混合标准溶液 5 ml 进行加标回收和精密度试验, 各样品加标试验重复 6 次, 结果见表 2。

表 2 四种空白样品加标 500 mg/L 的回收率和相对标准偏差 (n = 6)

防腐剂	牛奶		秘制橄榄		月饼		橄榄菜	
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
富马酸二甲酯	70.8	8.35	76.2	4.61	72.4	8.11	70.1	8.89
苯甲酸	81.4	7.68	88.6	3.73	79.2	7.94	75.5	8.42
山梨酸	79.9	5.73	94.1	4.76	74.9	8.20	80.8	8.11
脱氢乙酸	82.1	3.28	97.3	3.89	95.7	7.92	78.3	8.68
对羟基苯甲酸甲酯	82.8	2.19	92.9	2.08	83.9	3.61	80.8	3.10
对羟基苯甲酸乙酯	87.1	2.22	98.2	2.87	80.6	3.72	83.3	3.56
对羟基苯甲酸异丙酯	83.5	2.68	93.7	2.54	82.2	3.21	80.1	4.67
对羟基苯甲酸丙酯	80.8	2.72	95.3	2.43	80.5	5.71	83.1	3.39
对羟基苯甲酸异丁酯	80.1	3.29	90.3	3.83	84.2	7.87	79.8	8.36
对羟基苯甲酸丁酯	80.3	2.81	91.5	2.75	80.6	1.53	82.4	4.14
对羟基苯甲酸庚酯	86.1	3.08	93.2	2.38	83.3	3.61	78.1	8.12

从表 2 可以看出, 当防腐剂的添加水平在 500 μg/ml 时, 11 种防腐剂的加标回收率在 70% 以上, 相对标准偏差在 1.53% ~ 8.89% 之间; 其中油脂含量少的蜜饯橄榄样品, 加标回收率最高, 基本可以达到 90% 以上; 富马酸二甲酯由于其性质比较不稳定, 所以在各种样品中的加标回收率较低, 但高于 70%。

2.3 实际样品分析结果

采用本方法对市售的 5 种食品 (真空包装卤蛋、辣椒酱、调味卤水汁、高温火腿肠、即食下饭酱菜) 中的防腐剂进行了检测, 结果见表 3。

表 3 市售 5种食品中防腐剂的含量 (mg/kg)

防腐剂	含量 (mg/kg)				
	卤蛋	辣椒酱	卤水汁	火腿肠	下饭菜
富马酸二甲酯	ND	ND	ND	ND	ND
山梨酸	8.60	166.58	8.96	168.93	27.32
苯甲酸	8.12	176.61	275.73	7.63	97.72
脱氢乙酸	3.25	45.73	1.56	2.15	2.09
对羟基苯甲酸甲酯	235.83	ND	6.90	19.85	1.31
对羟基苯甲酸乙酯	ND	ND	13.22	ND	ND
对羟基苯甲酸异丙酯	0.81	ND	ND	9.41	5.61
对羟基苯甲酸丙酯	0.76	ND	ND	1.37	1.31
对羟基苯甲酸异丁酯	45.15	ND	ND	10.47	1.76
对羟基苯甲酸丁酯	2.30	ND	ND	0.92	3.70
对羟基苯甲酸庚酯	ND	ND	ND	ND	ND

注: ND: 未检出 (not detected)

GB2760-2007《食品添加剂使用卫生标准》中规定山梨酸及其钾盐在蛋制品、酱制品、液体复合调味料、熟肉制品、盐渍菜中允许添加量分别为 75 mg/kg、500 mg/kg、1000 mg/kg、75 mg/kg 和 500 mg/kg。从表中看出, 以上 5 种食品中, 火腿肠中山梨酸含量超标; 苯甲酸及其钠盐在蛋制品和熟肉制品中不得添加, 在酱制品、液体复合调味料、盐渍菜的允许限量为 1000 mg/kg、1000 mg/kg 和 500 mg/kg。5 种样品中卤蛋和火腿肠有微量苯甲酸检出, 其他三种食品均未超标; 我国允许使用的对羟基苯甲酸酯类包括甲酯、乙酯和丙酯, 在蛋制品中允许添加量为 200 mg/kg。在酱制品和调味料中允许添加 250 mg/kg。熟肉制品和盐渍菜中不得添加, 表 3 中的结果显示, 卤蛋中对羟基苯甲酸酯类含量超标, 且添加了对羟基苯甲酸异丁酯, 其他 4 种食品中未见对羟基苯甲酸酯类超标现象。

中华人民共和国食品整治办 2009 年印发的《食品中可能违法添加的非食用物质名单 (第二批)》中明确指出富马酸二

甲酯为违法添加物质, 但因其有良好的防霉效果, 在食品生产过程中可能会添加。本实验检测了 5 种食品, 结果未检出富马酸二甲酯。

3 结论

本文采用 GC-FID 检测法对食品中 11 种防腐剂的测定进行了研究, 所建立的方法具有快速、检测效率高、线性范围宽、检出限较低、实用性较强等优点, 为食品中复配使用多种防腐剂的测定提供了一种快速灵敏的方法, 可满足大批量样品分析对质量和进度的要求。

[参考文献]

- [1] Bahuddin S, Md Fazli B, Muhamad Idris S, *et al*. Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high-performance liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1073(1-2): 393-397.
- [2] GB2760-2007 食品添加剂使用卫生标准 [S].
- [3] 鲁雁飞. 气相色谱法测定面包中 DMF 残留量 [J]. *中国公共卫生*, 1992, 8(7): 301-302.
- [4] 曹华娟, 冯家力, 潘振球, 等. 食品中富马酸二甲酯残留的 GC-MS 法测定 [J]. *实用预防医学*, 2005, 12(1): 173-174.
- [5] GB/T 23495-2009 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定高效液相色谱法 [S].
- [6] GB/T 14941-1994 食品中脱氢乙酸的测定气相色谱法 [S].
- [7] GB/T 5009.31-2003 食品中对羟基苯甲酸酯类的测定气相色谱法 [S].
- [8] Mikan E, Goto T, Ohno T, *et al*. Simultaneous analysis of dehydroacetic acid, benzoic acid, sorbic acid and salicylic acid in cosmetic products by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2002, 28(2): 261-267.
- [9] 朱传新, 王和兴. 毛细管气相色谱法同时测定大豆中 7 种氨基甲酸酯类农药 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2010, 20(10): 2461-2462.

(收稿日期: 2011-01-04)

(上接第 864 页)

3 小结

本文所述方法是将 NY/T 761-2008^[5] 农药多残留测定方法引入到土壤中有机磷农药残留的测定, 并对有关测试参数进行了进一步优化。新建的方法较 GB/T 14552-2003 (水、土中有机磷农药测定的气相色谱法) 等国标或行业标准更为简便, 极大的简化了样品的前处理过程, 缩短了分析时间, 各项技术参数均能达到实际检测工作的要求。运用该方法, 样品经简便易行的前处理过程处理后, 采用气相色谱仪进行分离检测, 能实现对土壤中 8 种有机磷农药残留的定性定量检测, 方法快速、简便, 拥有满意的分离效果、较高的灵敏度及准确度, 最低检出限能满足相关技术标准的要求, 适用于土壤中有机磷农药多残留的测定。

[参考文献]

- [1] 于鸿, 黄聪, 甘平胜, 等. 气相色谱法测定水中 7 种有机磷农药 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2008, 18(11): 2258-2259.
- [2] 刘玉红, 孙仕萍. 蔬菜、水果中 16 种有机磷农药残留的气相色谱测定法 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2008, 18(3): 451-453.
- [3] 金克林, 马宗仁, 连家伟, 等. 高尔夫球场土壤和水中有有机磷农药残留的测定 [J]. *草业科学*, 2008, 25(11): 111-116.
- [4] 王继臣. 气相色谱法测定韭菜中有机磷农药残留量 [J]. *广东农业科学*, 2008, 56(3): 56-58.
- [5] NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定 [S].

(收稿日期: 2011-01-17)