

毛细管气相色谱法测定食品中对羟基苯甲酸酯类防腐剂

晋玉霞, 张莉莉, 刘文杰

(新疆生产建设兵团塔里木盆地生物资源保护利用重点实验室; 塔里木大学生物技术研究开发中心, 新疆 阿拉尔 843300)

摘要: 应用毛细管气相色谱法, 程序升温, FID 检测器, 同时测定食品中 4 种对羟基苯甲酸酯类防腐剂。该法线性范围为 8l~800 $\mu\text{g/ml}$, 在此浓度范围内与峰面积呈良好的线性关系, 方法的检出限为 2.0~3.2 mg/kg, 测定的回收率为 78%~106%, 相对标准偏差<11%。所建立的方法简便、快速、灵敏度高, 并具有良好的精密度与准确度。

关键词: 毛细管气相色谱; 对羟基苯甲酸酯; 防腐剂

中图分类号: TS203.7; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)03-0078-03

Determination of p-hydroxybenzoate Antiseptics in Foods by Capillary Gas Chromatography

JIN Yu-xia, ZHANG Li-li, LIU Wen-jie

(Tarim University Biological Technology Research & Development Center; Xinjiang Production & Construction Corps; Key Laboratory of Protection and Utilization of Biological Resources in Tarim Basin, Alar 843300, China)

Abstract: Capillary gas chromatography was applied to the determination of 4 kinds of p-hydroxybenzoate antiseptics in foods. The recycle rate of this method and the detection limit were 78.2%~106.3% and 2.0 mg/kg~3.2 mg/kg, respectively. Besides, the linearity correlative coefficient exceeded 0.999.

Key words: capillary gas chromatography; p-hydroxybenzoate; antiseptic

对羟基苯甲酸酯(俗名尼泊金酯)对霉菌、酵母、细菌有广泛的抗菌作用, 具有较好的热稳定性, 抑菌效果受 pH 值影响较小^[1], 在化妆品、食品、制药及饲料等行业应用非常广泛。由于对羟基苯甲酸酯类化合物对人和动物存在一定的毒害性^[2,3], 大量使用此类防腐剂严重危害人体健康, 我国对食品中此类防腐剂的添加量作出了严格的限制^[4], 因此实现对此类防腐剂的快速检测具有非常重要的意义。

已报道的对羟基苯甲酸酯类防腐剂的的分析方法主要有分光光度法^[5]、薄层色谱法^[6]、气相色谱法^[7]、高效液相色谱法^[8,9]等。本文利用乙醚萃取、毛细管气相色谱法快速检测酱油、果汁及醋和果酒等食品中的 4 种对羟基苯甲酸酯类防腐剂, 方法简便、快速、灵敏度高, 并具有良好的精密度与线性范围, 检测结果令人满意。

1 实验部分

收稿日期: 2006-12-10

1.1 仪器与试剂

日本岛津 GC-14B 气相色谱仪, 配 FID 检测器。JS-3030 型江申通化汉字色谱工作站(大连江申分离科学技术公司)。

无水乙醇(AR), 乙醚(AR), 无水硫酸钠(AR); 氯化钠(AR)。碳酸氢钠(AR)。

标准品: 对羟基苯甲酸甲酯, 纯度大于 98.5%; 对羟基苯甲酸乙酯, 纯度大于 99.0%;

对羟基苯甲酸丙酯, 纯度大于 99%; 对羟基苯甲酸丁酯, 纯度大于 99.0%。

1.2 色谱条件

色谱柱: SE-30 (30 m \times 0.32 mm \times 0.5 μm) 弹性石英毛细柱(中国科学院大连化学物理研究所国家色谱研究分析中心); 柱室温度: 100 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) \rightarrow 23 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 170 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) \rightarrow 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 220 $^{\circ}\text{C}$ (3 min); 检测器温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 进样口温度: 220 $^{\circ}\text{C}$; 载气: 氮气(99.999%)流速 3 ml/min; 氢气(99.999%)流速 46 kPa; 空气(99.999%)流速 36 kPa; 补充气:

30 ml/min; FID 检测器, 量程: 10; 不分流进样。

1.3 样品的处理

吸取 5 g 均匀的试样于 125 ml 分液漏斗中, 加入 1 ml 质量分数为 50% 的 HCl 酸化(醋类食品中不需加盐酸酸化), 10 ml 饱和 NaCl 溶液, 摇匀, 分别以 75 ml, 50 ml, 50 ml 乙醚提取 3 次, 每次 2 min, 放置片刻, 弃去水层, 合并乙醚层于 250 ml 分液漏斗中, 加 10 ml 饱和氯化钠溶液洗涤一次, 再分别用 30 ml 的 1 g/100 ml 的 NaHCO₃ 溶液洗涤 3 次, 弃去水层, 无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发仪浓缩, 无水乙醇定容到 5 ml, 进样 1 μL, 外标法定量。

在样品的处理过程中发现, 酱油萃取时特别容易乳化。将温度提高到 30 °C 时, 乳化现象有所减少。

2 结果与讨论

2.1 工作曲线

用标准储备液配制出分别含四种化合物、浓度分别为 8 μg/ml、12.8 μg/ml、24 μg/ml、48 μg/ml、96 μg/ml、192 μg/ml、400 μg/ml、596 μg/ml 和 800 μg/ml 的标准混合溶液, 待仪器稳定后, 各取 1.0 μL 注入气相色谱仪内, 测量峰面积。以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制工作曲线, 见表 1。

表 1 标准曲线的相关系数

化合物	回归方程	相关系数
对羟基苯甲酸甲酯	$Y=2254.1118x-5744.2397$	0.9996
对羟基苯甲酸乙酯	$Y=2243.8411x+14498.5691$	0.9998
对羟基苯甲酸丙酯	$Y=2314.3260x+10499.9352$	1.0000
对羟基苯甲酸丁酯	$Y=2291.8528x+27986.7970$	0.9994

注: 浓度范围为 8~800 μg/ml。

2.2 精密度和检测限

按上述色谱操作条件对 96 μg/mL 对羟基苯甲酸酯类混合标准液平行测定 9 次, 测定结果如表 2。

表 2 4 种对羟基苯甲酸酯类混标精密密度试验 (n=9) 和检测限

化合物	相对标准偏差 RSD(%)	检测限 mg/L (3 倍噪声计)
对羟基苯甲酸甲酯	10.17	2.0
对羟基苯甲酸乙酯	9.45	2.4
对羟基苯甲酸丙酯	3.35	2.0
对羟基苯甲酸丁酯	2.52	3.2

2.3 回收率试验

测定方法的准确度可用全过程标准添加回收率来衡量。回收率试验过程如下: 首先在市售酱油中分别添加四种对羟基苯甲酸酯类化合物(浓度分别为 96 μg/ml、192 μg/ml), 然后按方法 1.3 步骤处理和测定,

重复 3 次, 结果见表 3。表 3 结果表明, 回收率在 78%~106% 之间。

表 3 4 种对羟基苯甲酸酯类的回收率试验

名称	添加量(μg/ml)	样品回收率(%)	
		1	2
对羟基苯甲酸甲酯	96	79.5	86.9
	192	78.2	85.4
对羟基苯甲酸乙酯	96	109.5	101.4
	192	104.7	106.3
对羟基苯甲酸丙酯	96	90.0	87.7
	192	95.9	98.1
对羟基苯甲酸丁酯	96	101.8	90.1
	192	96.8	100.2

2.4 色谱图

从图 1~图 3 可知, 按 1.2 方法处理分析的 3 种市售酱油、2 种市售食醋和果汁及一种市售果酒中, 其 4 种对羟基苯甲酸酯类防腐剂含量以对羟基苯甲酸乙酯和丙酯的使用量最大, 其中有两种食品中此类防腐剂的使用量超过限制标准(0.2%)。

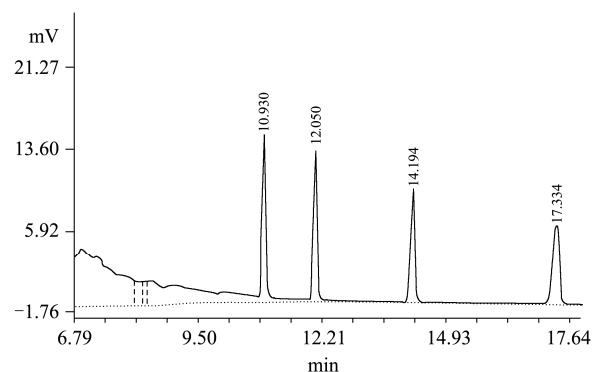


图 1 4 种对羟基苯甲酸酯类标准色谱图

注: 1.对羟基苯甲酸甲酯; 2.对羟基苯甲酸乙酯; 3.对羟基苯甲酸丙酯; 4.对羟基苯甲酸丁酯。

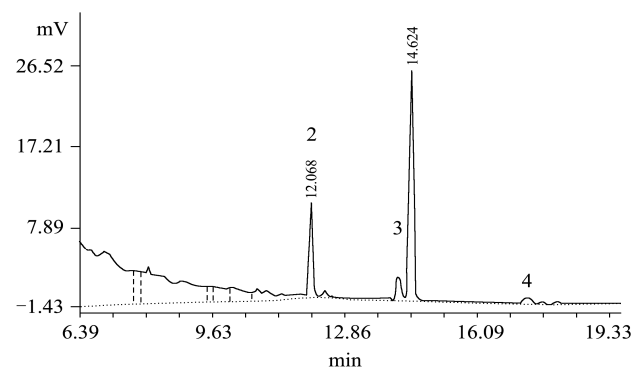


图 2 样品色谱图

注: 1.对羟基苯甲酸甲酯; 2.对羟基苯甲酸乙酯; 3.对羟基苯甲酸丙酯; 4.对羟基苯甲酸丁酯。

(下转第 77 页)