

气相色谱法测定小麦粉熟制品中的富马酸二甲酯含量

No.GC-017

摘要： 本文建立了一种测定食品中富马酸二甲酯的气相色谱方法。样品经提取后，用气相色谱进行定性和定量分析。富马酸二甲酯在0.2~40mg/kg浓度范围内线性良好，相关系数为0.9998。对2mg/kg标准溶液进行精密度实验，5次分析保留时间及峰面积的相对标准偏差分别为0.017%和1.18%，系统精密度良好，样品添加回收率测试结果均在88~103%之间，最低检出限为0.07 mg/kg，能够满足小麦粉熟制品中富马酸二甲酯分析要求。

关键词： 气相色谱 富马酸二甲酯

富马酸二甲酯是美国二十世纪八十年代开发出来的一种新型防霉保鲜剂，俗称克霉王、霉克星，属二元不饱和脂肪酸酯类，能抑制30多种霉菌、酵母菌、真菌及细菌，特别对肉毒梭菌和黄曲霉菌有很好的抑制作用。

研究表明富马酸二甲酯的抗菌性受pH值影响不大，抑菌作用的时间长，效果好，具有高效、低毒、经济实用等特点，因此作为一种新型的防腐剂受到国内外食品业、饲料业高度重视，被用于食品、饮料、饲料、中药材、化妆品、鱼、肉、蔬菜、水果等产品的防霉、防腐、防虫、保鲜。富马酸二甲酯大多出现在焙烤食品中，利用其熏蒸抑菌的特点，升华的富马酸二甲酯会形成一个气体的抑菌小空间，不过其风险在于许多人对这种挥发性气体有过敏反应，在一些严重的情况下，出现急性呼吸困难。因此欧盟成员国于2009年1月29日通过了“保证含有富马酸二甲酯的消费品不会投放欧洲市场”的决议草案，该草案并于2009年5月1日生效。

草案明确规定，如果消费品或其部件中富马酸二甲酯的含量超过了0.1mg/kg，或者产品本身已声明了其富马酸二甲酯的含量，就将被认定为“含有富马酸二甲酯”的产品，并将禁止进入欧盟市场流通和销售。在欧盟草案通过之前，法国、比利时已采取了具体措施，禁止进口和销售含富马酸二甲酯的鞋和座椅。西班牙也出台规定，禁止任何接触到皮肤的产品含有富马酸二甲酯。因此，欧盟此次对所有含有富马酸二甲酯的消费品颁布禁令，势必将给我国相关行业带来很大的不利影响。

本文采用GC-2010气相色谱仪对小麦粉熟制品中的富马酸二甲酯进行定性定量分析，能够有效检测小麦粉熟制品中富马酸二甲酯的含量。

■ 实验部分

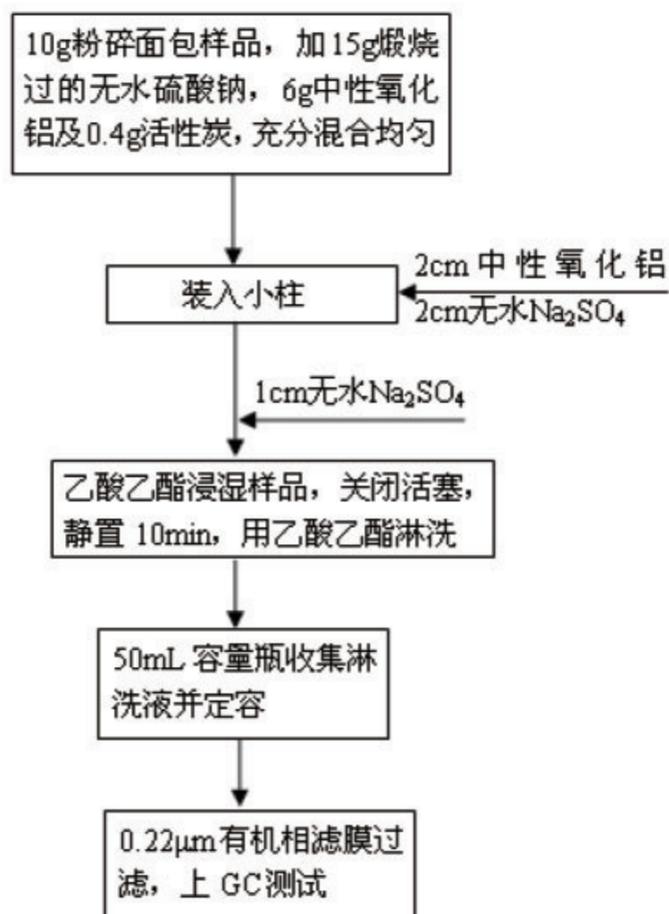
1、仪器与试剂

GC-2010气相色谱仪，配AOC-5000自动进样器，GC-Solution工作站。富马酸二甲酯标准品，石油醚。

2、标准溶液的配制及样品前处理

准确称取一定量的富马酸二甲酯标准品，用乙酸乙酯溶解定容，配制成浓度约为100 mg/kg的乙酸乙酯标准储备液，放于冰箱冷藏保存。使用时再逐步稀释至所需浓度。

样品前处理示意图



3、色谱条件

色谱柱：RTX-5，30m × 0.32mm × 0.25 μm

进样口温度：280℃

柱温程序：60℃(1min)–10℃/min–115℃(5min)
–30℃/min–280℃(3min)

载气控制方式：恒线速度方式

线速度：35.9cm/sec

进样量：1 μL

进样模式：分流

分流比：1

FID检测器温度：280℃

H₂流量：40 mL/min

空气流量：400 mL/min

尾吹气流量：30 mL/min

■ 结果与讨论

1、富马酸二甲酯标准谱图

配制40 mg/kg的富马酸二甲酯标准溶液，取1 μL进样，得到标准色谱图如下：

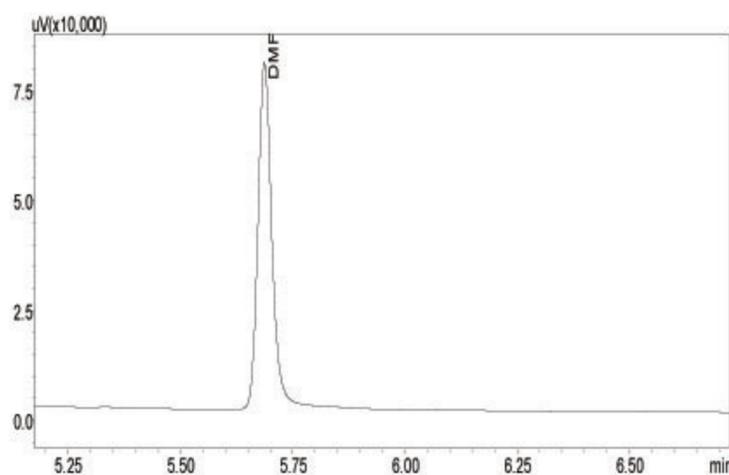


图1 40 mg/kg富马酸二甲酯标准溶液色谱图

2、标准曲线

分别配制一系列浓度为0.2、2、5、10、20、40mg/kg富马酸二甲酯标准溶液，按1.3中的分析条件进行测定，以峰面积为纵坐标，浓度为横坐标绘制工作曲线（图2）。结果表明：在0.2 ~ 40mg/kg的范围内，浓度与峰面积有良好的线性关系，相关系数为0.9998（表1）。

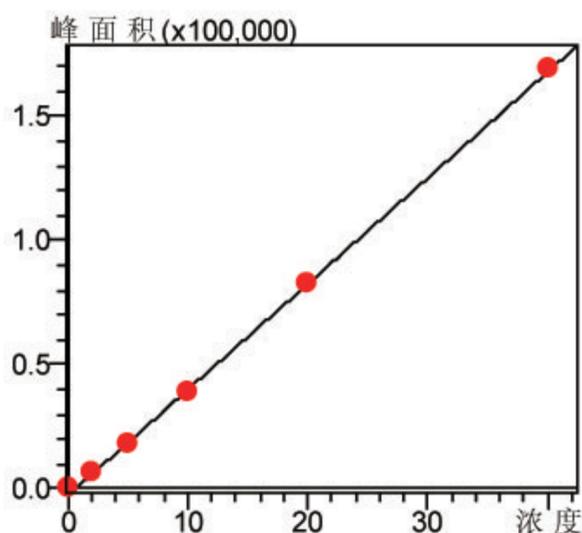


图2 富马酸二甲酯的工作曲线

3、精密度实验

2mg/kg的标样溶液连续测定5次，考察仪器精密度。保留时间和峰面积的RSD%分别为0.017%、1.18%，结果如表1所示：

表1富马酸二甲酯保留时间和峰面积重现性

序号	保留时间	峰面积
1	5.687	6534
2	5.686	6703
3	5.686	6724
4	5.688	6671
5	5.688	6719
平均值	5.687	6670
RSD%	0.017	1.18

4、实际样品分析

准确称取10g面包样品，按照方法1.2进行前处理，取1 μ L进样，得到色谱图及分析结果如下：

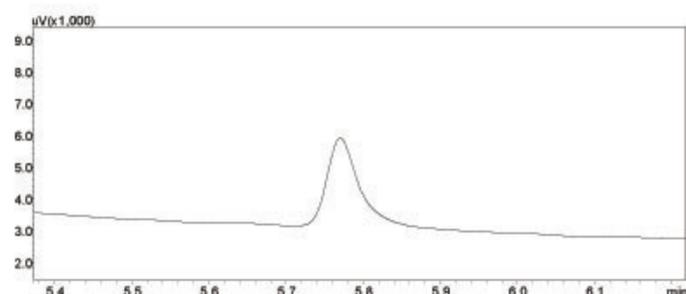


图3 面包样品色谱图

5、回收率实验

准确称取2份10g面包样品，将富马酸二甲酯标准溶液分别添加于两份样品中，添加浓度分别为11.5、30mg/kg，按方法1.2进行样品前处理，考察方法回收率，得到色谱图见图3，回收率结果如下表3所示。

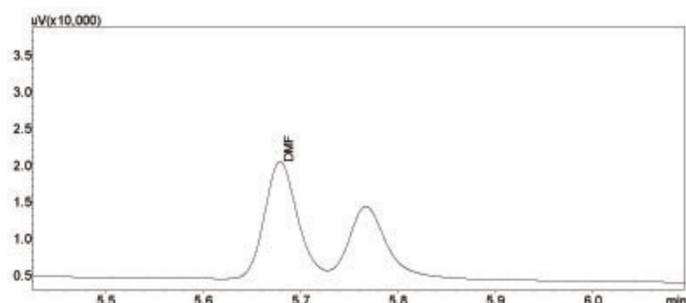


图4 面包样品加标色谱图

表2 面包样品定量结果

化合物名称	含量 (mg/kg)
富马酸二甲酯	未检出

表3 面包样品添加回收率结果

序号	添加量 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
1	11.5	10.2	88.7
2	30	30.7	102.3

6、检测限

以0.2mg/kg标样数据为基础，以3倍信噪比计算，富马酸二甲酯最低检出限为0.07mg/kg。

结论

本文建立了GC-2010气相色谱仪测定小麦粉熟制品中富马酸二甲酯的分析方法，标准曲线线性关系良好，相关系数达到0.9998；对2mg/kg标准溶液进行精密度实验，5次分析保留时间和峰面积相对标准偏差分别为0.017%、1.18%，系统精密度良好；样品添加回收率在88%~103%之间，最低检出限为0.07mg/kg，能够快速准确的检测小麦粉熟制品中的富马酸二甲酯含量。