

气相色谱检测食品中 9 种防腐剂和抗氧化剂

GC-068

摘要：建立了气相色谱仪检测食品中 9 种防腐剂及抗氧化剂。样品经乙酸乙酯超声提取，离心后用 GC-2014C 分离和检测。9 种防腐剂及抗氧化剂在 10~100 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，样品加标回收率在 73.9~115 % 之间，连续 6 次进样，峰面积 RSD 值均小于 4.0 %，精密度良好。

关键词：气相色谱仪 防腐剂 抗氧化剂 食品

食品中含有的油脂、蜡、烃类等脂溶性成分以及香料、表面活性剂与空气中的氧自动发生氧化反应，放出刺激性的酸臭味，导致产品变色；添加的营养物质在生产、使用和保存过程中滋生和繁殖微生物，使产品受到污染而变质。为了保证食品的质量，需要添加一定量的防腐剂和抗氧化剂。

近年来，食品生产加工过程中常用化学物质违规及超限量使用的事件时有发生，各种防腐剂及抗氧化剂的

安全性越来越受到人们重视。GB2760-2011 规定在食品中使用的防腐剂抗氧化剂种类及使用限量。

目前，国内外测定食品中防腐剂和抗氧化剂含量的方法主要有薄层色谱法、气相色谱法、液相色谱法、气相色谱质谱法。

本文采用岛津 GC-2014C 测定食品中的防腐剂及抗氧化剂，具有快速、准确等优点，能够有效的监控食品中防腐剂和抗氧化剂含量。

实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2014C 气相色谱仪

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-wax, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm
进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$
色谱柱温度：150 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}$ /min_220 $^{\circ}\text{C}$ _3 $^{\circ}\text{C}$ /min_250 $^{\circ}\text{C}$ (8 min)
载气：氮气
载气控制方式：恒压控制

压力：120 kPa

进样方式：分流

分流比：10:1

进样量：1 μL

吹扫流量：3 mL/min

FID 检测器温度：280 $^{\circ}\text{C}$

氢气压力：55 kPa

空气压力：45 kPa

样品前处理

2.1 酱油、果酱样品：称取试样 5 g 于 50 mL 塑料离心管中，加入 1 mL 10 % 的硫酸水溶液，加入 10 mL 乙酸乙酯，在涡旋混合器上涡旋 2 min，以 10000 r/min 离心 10 min，取上清液 5 mL 转移至玻璃管中，加入 400 mg 无水硫酸镁除水，涡旋 2 min，过膜，待测。

2.2 糕点、方便面样品：称取样品 5 g 于 50 mL 塑料离心管中，加水 10 mL，加入 1 mL 0.2 g/mL 的碳酸钠水溶液，振摇，加入 10 mL 正己烷，涡旋 2 min，以 10000 r/min 离心 10 min，弃掉正己烷层，加入 2 mL 10 % 的硫酸水溶液，加入 5 mL 乙酸乙酯，再加入 4 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠，涡旋 2 min，以 10000 r/min 离心 10 min，取上清液 2.5 mL 转移至玻璃管中，加入 400 mg 无水硫酸镁除水，涡旋 2 min，过膜，待测。

结果讨论

3.1 混合标准溶液色谱图

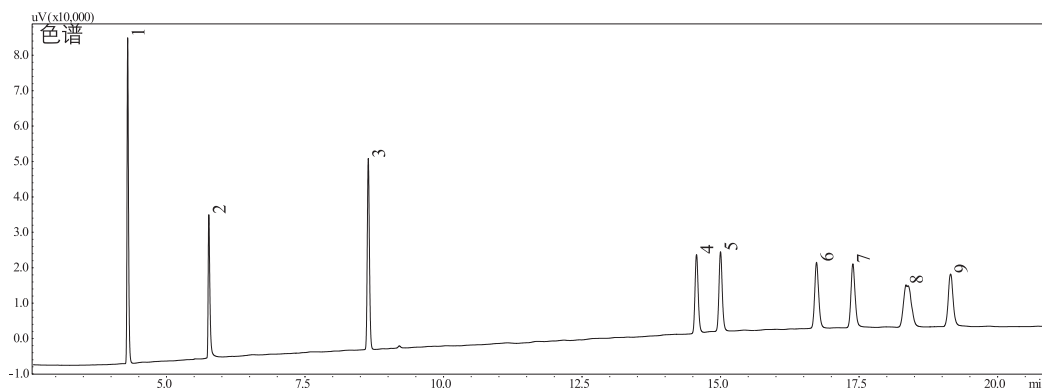


图1 防腐剂及抗氧化剂混合标准溶液色谱图

表1 防腐剂抗氧化剂化合物中英文名称、CAS号、保留时间

No.	化合物名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	2,6-二叔丁基对苯甲酚	butylatedhydroxytoluene	128-37-0	4.300
2	山梨酸	sorbicacid	203-768-7	5.765
3	叔丁基羟基茴香醚	Butylhydroxyanisid	25013-16-5	8.643
4	对羟基苯甲酸甲酯	Methyl 4hydroxybenzoate	99-76-3	14.566
5	对羟基苯甲酸乙酯	Ethyl 4hydroxybenzoate	120-47-8	14.999
6	对羟基苯甲酸丙酯	propyl p-hydroxybenzoate	94-13-3	16.732
7	对羟基苯甲酸异丁酯	Benzoic acid,4 -hydroxy -, 2-methylpropyl ester	4247-02-3	17.388
8	叔丁基对苯二酚	tert-Butylhydroquinone	1948-33-0	18.346
9	对羟基苯甲酸丁酯	Butyl p-hydroxybenzoate	94-26-8	19.151

3.2 混合标准溶液色谱图

分别配制浓度为 10、20、40、60、80、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的防腐剂及抗氧化剂混合标准溶液，取 1 μL 进样，以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线。部分组分标准曲线如下图 2 所示

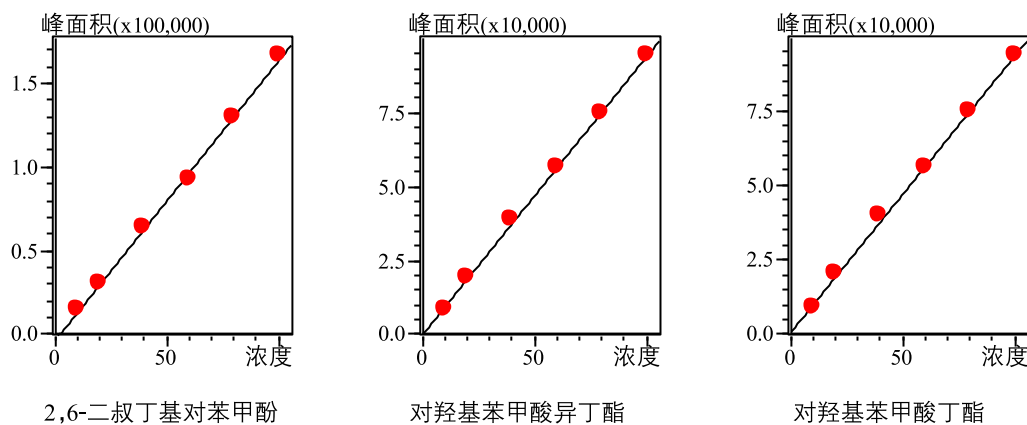


图2 部分组分标准曲线

3.3 检出限及重复性

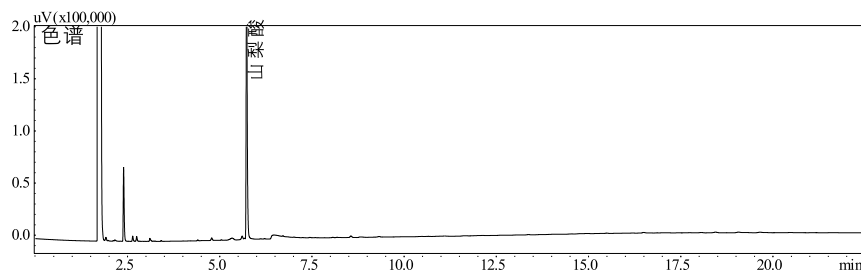
根据 10 mg/L 标准溶液数据, 按照 3 倍信噪比计算仪器检出限。各组分检出限如表 2 所示。取 10 mg/L 标准溶液连续进样 6 次, 计算峰面积 RSD 值以考察仪器重复性, 结果如表 2 所示。

表 2 防腐剂抗氧化剂相关系数、检出限及面积重复性

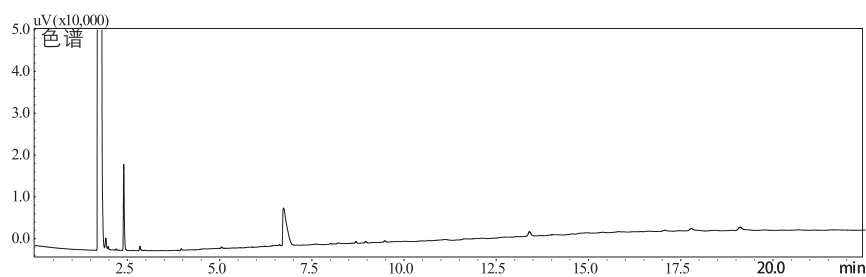
No.	化合物名称	相关系数	检出限 (mg/L)	RSD(%)
1	2,6-二叔丁基对苯甲酚	0.9991	0.51	2.6
2	山梨酸	0.9994	2.7	1.0
3	叔丁基羟基茴香醚	0.999	0.83	3.9
4	对羟基苯甲酸甲酯	0.999	1.87	2.3
5	对羟基苯甲酸乙酯	0.9991	1.88	3.1
6	对羟基苯甲酸丙酯	0.9998	2.3	2.9
7	对羟基苯甲酸异丁酯	0.999	2.4	3.1
8	叔丁基对苯二酚	0.9991	2.3	3.1
9	对羟基苯甲酸丁酯	0.9994	3.02	2.8

3.4 样品检测结果

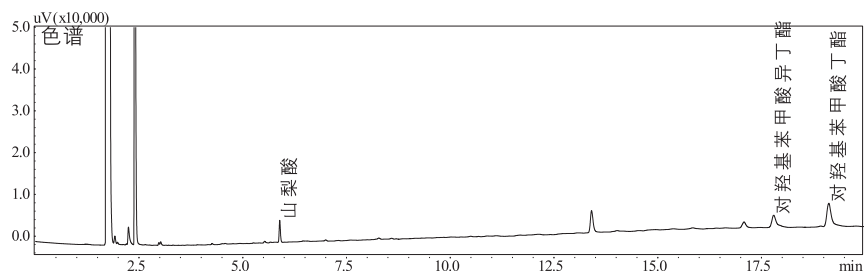
分别取酱油、糕点、果酱、方便面样品各 1 份和加标浓度为 0.01 g/kg 加标样品各 1 份, 按照上述前处理步骤处理后上机检测, 色谱图如下图所示, 检测结果如表 3 所示。



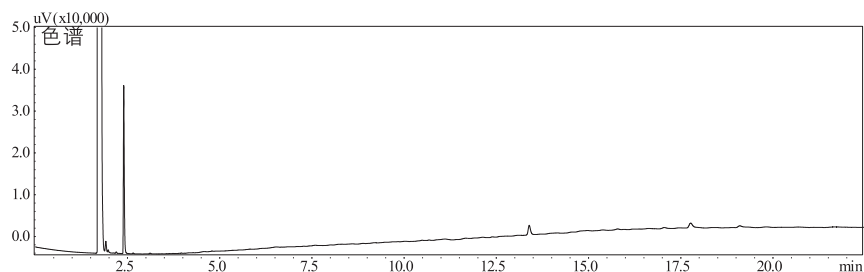
酱油样品



糕点样品



果酱样品



方便面样品

表3 方法回收率和实际样品测定结果

No.	化合物名称	酱油 (g/kg)	回收率 (%)	糕点 (g/kg)	回收率 (%)	果酱 (g/kg)	回收率 (%)	方便面 (g/kg)	回收率 (%)
1	2,6-二叔丁基对苯甲酚	ND.	114.0	ND.	102.9	ND.	89.7	ND.	97.9
2	山梨酸	42.3	98.5	ND.	94.8	1.8	77.5	ND.	103.8
3	叔丁基羟基茴香醚	ND.	108.4	ND.	102.3	ND.	85.6	ND.	89.7
4	对羟基苯甲酸甲酯	ND.	94.3	ND.	103.2	ND.	89	ND.	94.9
5	对羟基苯甲酸乙酯	ND.	100.5	ND.	84.5	ND.	75	ND.	73.9
6	对羟基苯甲酸丙酯	ND.	105.4	ND.	95.3	ND.	110	ND.	89.4
7	对羟基苯甲酸异丁酯	ND.	100.7	ND.	100.9	2.5	101	ND.	87.2
8	叔丁基对苯二酚	ND.	99.1	ND.	92.9	ND.	82.4	ND.	83.3
9	对羟基苯甲酸丁酯	ND.	97.7	ND.	96.8	5.1	115	ND.	103.8

结论

本方法使用岛津公司 GC-2014C 测定食品中的防腐剂及抗氧化剂, 在 10~100 $\mu\text{g/mL}$ 范围内各化合物线性良好, 方法回收率在 73.9~115 % 之间, 连续 6 次进样, 峰面积 RSD 值均小于 4.0 %, 精密度良好。本方法操作简单, 可有效地检测食品中防腐剂及抗氧化剂的含量。