

## 实验技术与方法

## 毛细管柱气相色谱法测定月饼中脱氢乙酸的含量

荣国琼 欧利华 张瑞雨  
(昆明市疾病预防控制中心,云南 昆明 650228)

**摘要:**目的 建立一种快速、准确测定月饼中脱氢乙酸含量的气相色谱法,并应用于昆明市中秋月饼中脱氢乙酸含量专项监测工作中。方法 样品经酸化后,用乙醚提取,浓缩后,用丙酮溶解残渣并定容,用气相色谱-FID测定,色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。结果 脱氢乙酸在 10 ~ 500 μg/ml 的范围,峰面积与浓度呈良好的线性关系。加标回收率为 85.3% ~ 99.8%。精密度 3.13% ~ 4.73%。结论 本方法快速、准确、分析成本低,能满足月饼中脱氢乙酸含量的快速分析。

**关键词:**气相色谱;脱氢乙酸;月饼

中图分类号:R155.5 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2010)02-0133-03

## Detection of Dehydroacetic Acid in Moon Cake with Gas Chromatography

RONG Guo-qiong, OU Li-hua, ZHANG Rui-yu

(Kunming Center for Disease Control and Prevention, Yunnan Kunming 650228, China)

**Abstract: Objective** To establish a gas chromatographic method for detecting dehydroacetic acid in moon cake.

**Method** After samples being acidified, dehydroacetic acid was extracted with ether and detected by gas chromatography with HP-5 capillary column. **Results** The relative standard deviations (RSD) were 3.13% - 4.73%, the recovery rates were 85.3% - 99.8%, and the correlation coefficient was 0.9999. **Conclusion** The method is simple, rapid and accurate for the detection of dehydroacetic acid in moon cake.

**Key words:** Gas Chromatography; Dehydroacetic Acid; Moon Cake

食品工业中将脱氢乙酸用作食品防腐剂,脱氢乙酸是广谱防腐剂,特别对霉菌和酵母有很强的抑菌能力,常用在果汁、腐乳、酱菜中。由于该防腐剂对人体有一定的危害性,我国将其列入限量使用的食品添加剂,对其使用范围及最大使用量均有规定,未规定月饼中是否可以使用脱氢乙酸。有些月饼生产企业为了延长食品的保存期,常常使用脱氢乙酸,对人体造成了危害。目前检测脱氢乙酸的国家标准方法为气相色谱法,使用填充柱分离测定,使定性、定量的准确性受限,而且方法的适用范围小。已有报道利用高效液相色谱法和紫外分光光度法测定。本文用毛细管气相色谱法来分离测定月饼中脱氢乙酸,本法与国标方法相比较,扩大了适用检测范围,用毛细管柱分离提高了方法的灵敏度和准确度。

## 1 材料与方法

## 1.1 主要试剂和仪器

1.1.1 仪器 7890A 气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司),附 FID 检测器;美国安捷伦科技有限公司 HP-5 的毛细管柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm)。  
1.1.2 试剂 乙醚、丙酮(分析纯 重蒸);无水硫酸钠、氯化钠、碳酸氢钠、硫酸(分析纯);脱氢乙酸标准(美国 Belgum 公司 纯度为:99.0%)。

## 1.2 分析方法

1.2.1 试样前处理 称取事先均匀的试样于 50 ml 具塞试管中,加 10 ml 饱和氯化钠溶液,加 25 ml 10% 的硫酸溶液,分别用 30、20、20 ml 乙醚提取 3 次,用吸管转移乙醚于 250 ml 分液漏斗中,用 50、50 ml 碳酸氢钠溶液提取 2 次,每次 2 min。弃去水层,用滤纸去除漏斗颈部水分,塞上脱脂棉,加 10 g 无水硫酸钠,过滤到蒸发皿中,室温下放置至近干(可以加热或减压浓缩至干)吹氮除去残留溶剂,用丙酮定容 5.0 ml 后供色谱测定。

1.2.2 气相色谱检测条件 色谱柱:HP-5 石英毛细管柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm),柱温:120 °C 初始温度(不保持),以 10 °C/min 的升温速率升至 170 °C(不保持);进样口温度:230 °C、检测器温度 250 °C;气流条件:氢气 40 ml/min,空气 500 ml/min,

收稿日期:2009-10-22

作者简介:荣国琼 女 副主任技师 研究方向为卫生理化检验

E-mail:rgq631202@qq.com

氮气 1.5 ml/min。

1.2.3 标准系列的配制 脱氢乙酸标准溶液:精密称取脱氢乙酸标准品 0.0220 g,加丙酮溶于 50 ml 容量瓶中并用丙酮定容至刻度,此溶液的浓度为 440 μg/ml。用浓度为 440 μg/ml 脱氢乙酸标准制备成:60、88、100、132、176、440 μg/ml 脱氢乙酸标准系列。

1.2.4 测定 进样 2 μl 标准系列中各浓度标准使用液于色谱仪中,测定不同浓度脱氢乙酸标准的峰面积,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。同时进样 2 μl 试样溶液,以保留时间定性,以测定样品的峰面积与标准曲线比较定量。

440 μg/ml 分别进 2 μl,每个浓度进 3 次,得到平均峰面积为:40.97、59.91、67.57、87.73、120.78、292.84。标准曲线:  $y = 1.08 + 0.66x$ ,  $r = 0.9999$ 。

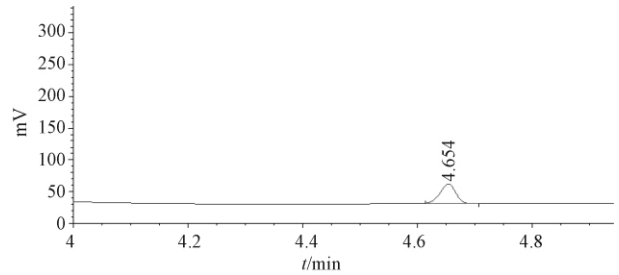


图 1 脱氢乙酸标准色谱图

## 2 结果

### 2.1 标准曲线的制作

脱氢乙酸标准系列: 60、88、100、132、176、

### 2.2 精密度试验

标准溶液每毫升相当 10.4、41.6、52.0 μg 的脱氢乙酸进样 6 次,每次进样 2 μl。相对标准偏差在 3.13% ~ 4.73% 之间,精密度的测定结果见表 1。

表 1 精密度测定结果

浓度 (μg/ml)	峰面积						RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	
10.4	4.62	4.38	4.72	4.76	5.00	4.44	4.73
41.6	21.26	22.18	21.75	21.69	23.30	22.04	3.13
52.0	28.83	29.02	27.89	29.77	29.30	31.29	3.85

### 2.3 回收率试验

在阴性的样品火腿月饼和阳性样品广式月饼中分别加入 0.98、2.06、4.98 g/kg 的脱氢乙酸标准品,按照上述的提取和色谱条件进行测定,每个浓度重复 3 次,添加回收率的结果见表 2。

表 2 回收率测定结果 (n=3)

样品名称	加标水平 (g/kg)	样品中脱氢乙酸的含量 (g/kg)	回收率 (%)
火腿月饼	0.98	0	89.5
	2.06	0	87.6
	4.98	0	95.2
广式月饼	0.98	0.093	87.5
	2.06	0.093	85.3
	4.98	0.093	99.8

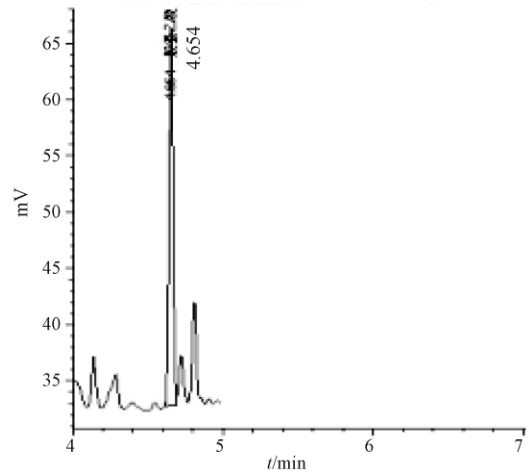


图 2 样品检出脱氢乙酸的色谱图

### 2.4 方法的检出限

根据仪器的检测器灵敏度和空白试样的基线噪声的 3 倍等因素来确定脱氢乙酸的检出限,取样量为 10 g 时,检出限为 8 mg/kg。

### 2.5 测定结果

样品测定结果见表 3,检出脱氢乙酸的色谱图见图 2,未检出脱氢乙酸的色谱图见图 3。

表 3 实际样品检测结果

样品品种	脱氢乙酸含量 (g/kg)
广式水果月饼	0.113 ~ 0.352
广式蛋黄莲蓉月饼	0.093 ~ 0.158
滇式火腿月饼	未检出
豆蓉酥皮月饼	未检出

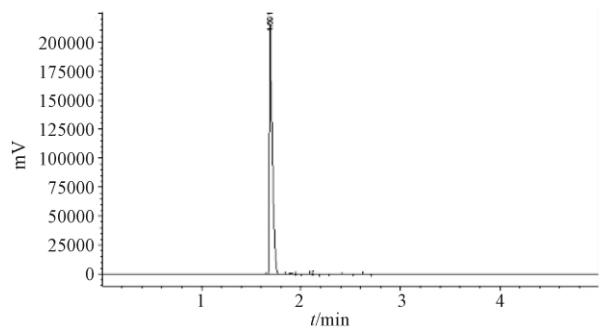


图 3 样品未检出脱氢乙酸的色谱图

## 3 讨论

### 3.1 色谱柱的选择

用非极性柱 HP-5 和极性柱 FFAP 毛细管柱来分

离均能取得满意的分离效果,但用 FFAP 柱测定时,柱箱温度较高(200 ℃, 5 ℃/min → 230 ℃, 8 min),基线漂移较大,被测组分出峰的保留时间与 HP-5 柱不同,可作确证试验用。如按本法的色谱条件,在 HP-5 柱上脱氢乙酸出峰的保留时间为 4.65 min。

### 3.2 萃取效果试验

配制一份样品,加入一定量的脱氢乙酸钠,按方法用乙醚萃取,分别直接吸取第 1 次乙醚萃取液和第 2 次乙醚萃取液 1 μl 进行测定,结果表明:第 1 次萃取率 > 90%,经过 3 次萃取脱氢乙酸能完全萃取。在萃取过程中,加入硫酸是使脱氢乙酸钠酸化成为脱氢乙酸,脱氢乙酸溶于乙醚而不溶于水,把脱氢乙酸从样品中提取出来。加入饱和氯化钠是为了提取时不容易乳化,加入碳酸氢钠溶液洗涤,是进一步

把水溶性的杂质洗去。

本文研究的毛细管气相色谱法测定月饼的脱氢乙酸具有操作简便、分离效果好、检出限低、精密度高、结果准确的特点,能用于糕点、果酱、酱油、醋、酸奶等食品中脱氢乙酸的测定。本法可弥补国标检测方法的不足,扩大了检测方法的适用范围。

### 参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.121—2003 食品中脱氢乙酸的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [2] 殷德荣. 毛细管气相色谱法同时测定食品中多种防腐剂[J]. 实用预防医学,2005,12(1):168.
- [3] 朱坚,邓晓军. 食品安全检测技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006:197-209.

## 《中国食品卫生杂志》编委会名单

主任委员:严卫星

副主任委员:陈君石 刘秀梅

委 员:

陈国忠(福建)	陈君石(北京)	丛黎明(浙江)	戴昌芳(广东)	邓 峰(广东)	高卫平(陕西)
高志贤(天津)	顾 清(天津)	顾振华(上海)	关联欣(山西)	郭红卫(上海)	郭丽霞(山西)
郭子侠(北京)	郝敬贡(新疆)	胡小红(湖南)	胡晓宁(江苏)	黄建生(北京)	姬红蓉(青海)
稽 超(北京)	计 融(北京)	金培刚(浙江)	金少华(安徽)	李 宁(北京)	李 蓉(北京)
李 援(辽宁)	李冠儒(辽宁)	李西云(云南)	李小芳(北京)	林 玲(四川)	林升清(福建)
刘 华(陕西)	刘 玮(江西)	刘 毅(北京)	刘秀梅(北京)	刘砚亭(天津)	罗雪云(北京)
马福海(宁夏)	南庆贤(北京)	倪 方(北京)	钱 蔚(广东)	石阶平(北京)	孙长颢(黑龙江)
孙秀发(湖北)	唐细良(湖南)	唐振柱(广西)	田惠光(天津)	涂晓明(北京)	汪思顺(贵州)
王 历(新疆)	王跃进(河北)	王竹天(北京)	魏海春(海南)	吴雯卿(甘肃)	吴永宁(北京)
徐海滨(北京)	严隽德(江苏)	严卫星(北京)	杨 钧(青海)	杨国柱(吉林)	杨明亮(湖北)
杨小玲(重庆)	叶玲霞(安徽)	易国勤(湖北)	于国防(山东)	张 丁(河南)	张 理(山东)
张 强(甘肃)	张立实(四川)	张连仲(内蒙古)	张荣安(河北)	张伟平(河南)	张永慧(广东)
赵生银(宁夏)	周树南(江苏)	周双桥(辽宁)			