

食品中柠檬酸的检测

樊惠民, 余 实, 谭远方

(江西省食品质量监督检验站 南昌 330046)

摘要: 柠檬酸是食品中的一种添加剂。柠檬酸目前为止只在葡萄酒中的含量有严格的规定,其他的食品中没有明显的规定,但是柠檬酸过量有可能引起疾病这种说法在一些报道中已经多次提到,因此,在不同的食品中还是要控制好柠檬酸的含量。柠檬酸也是乌梅中的有效成分之一,本文以乌梅为例对柠檬酸的检测进行了分析。食品中柠檬酸的检测方法有很多种,例如离子色谱法、高效液相色谱法、电泳法、气相色谱法、分光光度法等。本文主要采用高效液相色谱法来检测乌梅中的柠檬酸。

关键词: 食品;乌梅;柠檬酸

中图分类号: TS207 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 550.2055

Detection of citric acid in food

Fan Huimin, Yu Shi, Tan Yuanfang

(Food Quality Supervision and Inspection Station of Jiangxi Province, Nanchang 330046, China)

Abstract: Citric acid is a kind of additives in food. So far, only the citric acid content in wine has strict standard. But excessive citric acid may cause disease in some reports. Therefore, it is important to control the use of citric acid strictly. Citric acid is one of the effective components of ebony, which has a variety of detection methods, such as ion chromatography, high performance liquid chromatography, electrophoresis, gas chromatography, spectrophotometry and so on. In this paper, high performance liquid chromatography was used to detect the ebony of the citric acid.

Key words: food; ebony; citric acid

1 引言

柠檬酸是饮料中经常遇到的配方,其主要是以酸味和柠檬味为特征。在食品饮料加工过程中,一般都要对柠檬酸进行检测。食品中柠檬酸的检测方法有很多种,例如离子色谱法、高效液相色谱法、电泳法、气相色谱法、分光光度法等。高效液相色谱法原理为样品中脂溶性维生素在皂化过程中与脂肪分离,以石油醚萃取后,用正相色谱柱提取富集,用反相色谱柱,紫外检测器定量测定。到目前为止,用高效液相色谱法检测

柠檬酸的含量的研究有很多,陈文华等人用高效液相色谱法测定果酒中的有机酸;王永军等人建立了一种准确对发酵液中柠檬酸含量测定的高效液相色谱法;刘智勇和贺永鸿等人分别研究了高效液相色谱法测定白糖中柠檬酸的含量,选用氨基柱;郭瑛等利用高效液相色谱法测定乌梅有机酸,其中对柠檬酸也进行了研究;于玲等人研究了用高效液相色谱法快速测定葡萄酒中有机酸;许龙福等探讨用强离子交换柱同时测定食品中糖精、苯甲酸、山梨酸、柠檬酸及苹果酸的可行性等^[1]。本文对乌梅中的柠檬酸的检测采用的是高效液相色谱法。

2 食品中柠檬酸的检测方法

2.1 离子色谱法

离子色谱法能够有效地分析有机酸。按照分离原理,离子色谱法可分为离子交换色谱和离子排斥色谱。目前,有很多报道都是关于离子色谱法用于食品中柠檬酸的检测。离子排斥法与电导检测器联用对食品中的柠檬酸进行检测,其过程是不需要多么复杂的样品前处理,此方法既简单又可靠,对于食品中柠檬酸定量分析的要求能够给予满足。吴飞燕等采用抑制电导检测法将酒中多种分子量有机酸同时分离和检测,建立了用亲水性阴离子交换分离柱^[2]。虽然离子色谱法已经很普遍的应用于食品中有机酸的检测,但是离子色谱对样品中蛋白质含量有着严格的限定,这主要是由于淋洗液和柱填料的特殊性所致,对于复杂的样品分析根本不适合,加之柱子的容量小,而且不宜有过多的进样量。因此,此方法检测柠檬酸的含量不宜用于检测复杂成分的食品。

2.2 高效液相色谱法

高效液相色谱法是这些方法中应用的最多的一种检测方法,本文就采用这种方法。高效液相色谱系统由流动相储液瓶、输液泵、进样器、检测器、色谱柱以及记录器组成。高效液相色谱法具有高柱效、高选择性、分析速度快、灵敏度高、重复性好、应用范围广等优点。该法已成为现代分析技术的重要手段之一,目前在化学、化工、医药、生化、环保、农业等科学领域获得广泛的应用。食品中柠檬酸的检测利用高效液相色谱法来进行,可以避免色素和杂质的影响,测定结果准确,检测方法简单,并且条件也比较成熟,具有较高的灵敏度。但是高效液相色谱法在进行样品预处理时操作较复杂,加之测定周期较长,测定完成后需要对残留样品进行清除,而且实验成本较高。因此,该方法如果能与其他技术联合应用,就能够使检测周期缩短,实验成本降低,更有利于食品中柠檬酸的检测^[3]。

2.3 气相色谱法

气相色谱法的工作原理是使混合物中各组

分在两相间进行分配,其中一相是不动的(固定相),另一相(流动相)携带混合物流过此固定相,与固定相发生作用。在同一推动力下,不同组分在固定相中滞留的时间不同,依次从固定相中流出,又称色层法,层析法。在一定温度下,组分在两相之间分配达到平衡时的浓度($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)比称为分配系数,以 K 表示。待测组分在固定相和流动相之间发生的吸附,脱附或溶解,挥发的过程叫做分配过程。待测组分在固定相和流动相之间发生的吸附,脱附或溶解,挥发的过程叫做分配过程^[4]。气相色谱分析中,某组分的完全分离取决于色谱柱的效能和选择性,后者取决于固定相的选择性。

$$K = \frac{\text{组分在固定相中的浓度}}{\text{组分在流动相中浓度}} \quad (\text{分配系数是色谱分析的依据})$$

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

2.4 分光光度法

分光光度法,也叫吸光光度法,是基于物质对光的选择性吸收而建立起来的分析方法,包括比色法、可见及紫外分光光度法及红外光谱法等^[5]。分光光度法主要应用于测定试样中微量组分的含量,其特点是:1) 用分光光度法可以得到精确细致的吸收光谱曲线,选择波长,可减小对朗伯-比耳定律的偏离。分光光度计一般比较精密,分析结果的准确度高。2) 利用吸光度的加和性可以同时测定溶液中两种或两种以上的组分;3) 扩大了入射光的波长范围^[6]。

3 实验材料

RIGOL L-3000 系列高效液相色谱系统 RoadShow;

乌梅饮片;纯净水、氢氧化钠均为分析纯。

4 方法与结果

4.1 色谱条件

提供更宽泛的色谱柱选择范围。流动相为 0.8% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,

214 nm 为检测波长,进样量为 10 μL 。此条件下的柠檬酸的 t_{R} 如图 1 所示。

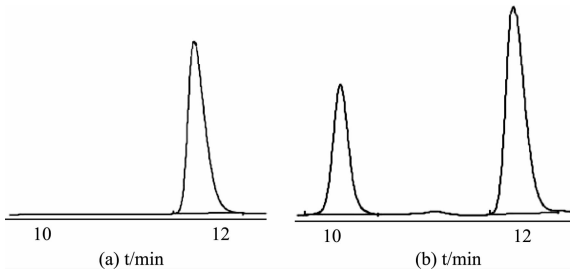


图1 对照品溶液(A)和供试品溶液(B)的 HPLC 色谱图

Fig.1 HPLC chromatograms of control solution(A) and sample solution(B)

4.2 制备供试品溶液

称一定量的乌梅饮片,放入锥形瓶中,再加入水 100 mL,经加热至 100 $^{\circ}\text{C}$ 4 h,再使用 0.45 μm 微孔膜进行过滤,即供试品溶液制备完毕。

4.3 单因素考察提取工艺

4.3.1 30 g 乌梅为一份,取 6 份,先在这份 6 份乌梅中分别加入 450 g 浓度为 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液,分别浸泡 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h 和 6 h,然后在 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热提取,过滤,把提取液合并起来,对含量进行测定。柠檬酸的提取率分别为 57.70%、80.27%、87.08%、90.04%、91.73%、91.52% 和 92.47%。此实验选定浸泡 4 h 的乌梅^[7]。

4.3.2 再取同样量的乌梅 4 份,加入氢氧化钠溶液的量 and 浓度都同上,将其浸泡 4 h,从不同的温度下提取(85 $^{\circ}\text{C}$ 、90 $^{\circ}\text{C}$ 、95 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$),之后与上述操作一样,柠檬酸的提取率分别为 90.50%、93.11%、94.29% 和 93.12%。结果表明柠檬酸的提取受温度的影响较小。

4.3.3 取同样分量同样份数的乌梅,其他条件都相同,不同的是加入的氢氧化钠的浓度不同(0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、0.2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、0.3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),并且提取温度为 85 $^{\circ}\text{C}$,以下操作同上。柠檬酸的提取率分别为 84.14%、98.20%、98.97% 和 99.22%。结果表明柠檬酸的提取会受到氢氧化钠的影响。

4.3.4 此实验与 4.3.3 中,加入的氢氧化钠的量不一样(120 g、240 g、360 g、450 g),氢氧化钠

的浓度变为 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其他条件都一样,柠檬酸的提取率分别为 73.67%、84.14%、92.78%、95.26%。结果表明柠檬酸的提取率受到溶媒用量的影响。

4.3.5 此实验与 4.3.4 相比,氢氧化钠的量为 240 g,提取时间为 0.5 h、1.0 h、1.5 h 和 2.0 h,其他操作条件和步骤一样,柠檬酸的提取率分别为 76.25%、84.14%、86.63%、95.32%。结果表明柠檬酸的提取率受提取时间的影响。

5 讨论

在试验中,从乌梅最粗粉和乌梅饮片提取柠檬酸,其提起率为 84.90%、81.32%、49.70%、33.62% 为浸膏收率。由此可见,浸膏收率加大的为乌梅粉,因此,直接从乌梅最粗分进行提取。待到乌梅碱提液经流动相酸化后进行含量的测定则直接采用 HPLC 进行,操作较简单。对含量测定验证用已知含量的柠檬酸钠进行,结果可靠。

通过单因素考察提取工艺,对浸泡时间、氢氧化钠浓度、提取温度、提取时间、用量、提取次数等这些可能影响柠檬酸提取的因素进行考察,从而使得最佳的提取工艺和参数进行了确定,试验表明:该优化后的工艺稳定。

参考文献

- [1] 汪多仁. 柠檬酸(钠)的开发与应用进展[J]. 化工中间体: 科技产业版, 2004 (5): 69-71.
WANG D R. The development and application progress of citric acid (sodium) [J]. Chemical Intermediates: Technology Industry, 2004 (5): 69-71.
- [2] 路敏. 离子交换法分离提取发酵液中柠檬酸的研究[D]. 广西大学, 2006: 20-25.
LU M. Ion-exchange separation and extraction of citric acid fermentation broth[D]. Guangxi University, 2006: 20-25.
- [3] 杨红兵,王金妹,李亮. 流动注射化学发光法测定柠檬酸[J]. 石河子大学学报: 自然科学版, 2005 (1): 104-105.
YANG H B, WANG J M, LI L. Determination of citric acid by flow injection chemiluminescence [J]. Shihezi University: Natural Science, 2005 (1):

104-105.

- [4] 李炳根, 赵博谦. 磷酸盐、柠檬酸钠、碳酸氢钠、加热对栀子红色素色价的影响[J]. 现代食品科技, 2006(4): 78-79.

LI P G, ZHAO B Q. Effects of Phosphate, sodium citrate, sodium bicarbonate and heating on gardenia red color value [J]. Modern Food Science and Technology, 2006(4): 78-79.

- [5] 许龙福. 离子交换法测定食品中糖精、苯甲酸、山梨酸、柠檬酸和苹果酸[J]. 预防医学文献信息, 2000,6(4): 25-26.

XU L F. Ion exchange to determine saccharin, benzoic acid, sorbic acid, citric acid and malic acid in food [J]. Documentation and Information of Preventive Medicine, 2000, 6 (4) 25-26.

- [6] 罗奇志,戴开金,马安德,等. 高效毛细管电泳法测定尿液中柠檬酸盐、草酸盐的含量[J]. 第一军医大学学报,2004, 24(4): 58-59.

LUO Q ZH, DAI K J, MA A D, et al. High performance capillary electrophoresis to determine urinary citrate, oxalate content[J]. First Military Medical University, 2004, 24 (4): 58-59.

- [7] 岑海燕,何勇,张辉. 可见光/近红外光谱技术快速测定橙汁柠檬酸含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2007,27(9): 39-42.

CEN H Y, HE Y, ZHANG H. Rapid determination of citric acid content of orange juice by visible / near-infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27 (9): 39-42.

作者简介

樊惠民,男,中级职称,主要从事食品检测工作。

E-mail:gaoshan591@126.com

Fan Huimin, male, engineer of intermediate title, mainly engaged in the work of food detection.

