

毛细管气相色谱法测定食品中丙酸

赵亮庆*

(文山州质量技术监督综合检测中心, 文山 663000)

摘要: **目的** 建立食品中丙酸的毛细管气相色谱测定法。**方法** 食品中的丙酸钙经磷酸酸化、沸水蒸馏、甲酸酸化后, 用 KB-FFAP 石英毛细管柱分离、氢火焰离子化检测器进行检测。**结果** 丙酸在 10.0~250.0 $\mu\text{g/mL}$ 的范围内线性关系良好, 相关系数为 0.999, 检出限为 0.04 g/kg, 加标回收率为 80.3%~84.5%。**结论** 此方法检出限低, 适用于食品中丙酸的检测。

关键词: 丙酸钙; 气相色谱法; 食品添加剂

Determination of propionate in food by capillary gas chromatography

ZHAO Liang-Qing*

(Wenshan Quality and Technical Supervision Comprehensive Inspection Center, Wenshan 663000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a capillary gas chromatography method for the determination of propionate in food. **Methods** Calcium propionate in food samples was acidified by formic acid, distilled with steam and acidified by formic acid, then was separated by KB-FFAP quartz capillary column and detected by FID detector. **Results** The method showed good linearity over the range of 10.0~250.0 $\mu\text{g/mL}$ for propionate with $r=0.999$. The detection limit was 0.04 g/kg and the average recoveries of samples were 80.3%~84.5%. **Conclusion** This method has a low detection limit and it is suitable for the detection of propionate in food.

KEY WORDS: calcium propionate; gas chromatography; food additives

1 引言

丙酸钙为白色结晶性粉末, 单斜板状结晶, 无味或具有轻微的丙酸味, 对热和光稳定, 熔点 400 $^{\circ}\text{C}$ 以上(分解)。有吸湿性, 可溶于水(1 g 约溶于 3 mL 水), 微溶于甲醇、乙醇, 不溶于苯、丙酮等有机溶剂^[1]。在酸性条件下, 丙酸钙产生游离丙酸, 对霉菌、枯草杆菌、马铃薯杆菌等的生长有抑制作用, 具有广泛的抗菌作用, 但不影响酵母菌的繁殖^[2]。因此丙酸钙能在面包、糕点、原粮、酱油、面制品、豆制品中作为防霉防腐剂使用。

丙酸钙易与面粉混合均匀, 作为保鲜防腐剂的同时, 在人体内水解成丙酸根离子和钙离子, 丙酸是牛羊和牛奶中常见的脂肪酸成份, 而钙离子有补钙的

作用, 它们都可以作为营养物质被人体吸收利用^[3]。

丙酸钙现已成为国家批准的食品添加剂, GB 2760-2011《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中规定可以在面包、糕点、酱油等食品中使用, 使用限量一般不超过 2.5 g/kg^[4]。

食品中丙酸钙的检测一般采用填充柱气相色谱法^[3], 本文对仪器分析部分进行了一些必要的改进, 使用 KB-FFAP 石英毛细管柱分离, 达到了满意的检测效果。

2 材料与方法

2.1 仪器设备和试剂

气相色谱仪 GC-2010 C11804700156, 配氢火焰离

*通讯作者: 赵亮庆, 大学本科, 工程师, 研究方向: 质量检验。 E-mail: zhlq518921@sohu.com

子化(FID)检测器, 自动进样系统(日本岛津公司); KB-FFAP 毛细管色谱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, KB-FFAP)(美国 Kromat 公司), 水蒸气蒸馏装置(市售, 定做)。

85%磷酸(天津市风船化学试剂科技有限公司)、甲酸(上海化学试剂有限公司)、硅油(国药集团化学试剂有限公司)、丙酸(天津市光复精细化工研究所), 均为分析纯。

丙酸标准溶液: 标准储备液(10 mg/mL), 准确称取 250 mg 丙酸于 25 mL 容量瓶中, 加水至刻度。标准使用液, 将储备液用水稀释成 10、50、100、200、250 μg/mL 的标准系列。

2.2 色谱条件

色谱柱为 KB-FFAP 石英毛细管柱, 柱长 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚度 0.25 μm; 柱温初始温度为 50 ℃, 保持 1 min 以每分钟 15 ℃升温至 200 ℃, 保持 5 min; 检测器温度为 220 ℃; 进样口温度为 200 ℃; 以氮气为载气, 压力 34.1 Kpa, 总流量 10.8 mL/min, 柱流量 0.37 mL/min, 线速度 11.7 cm/s, 吹扫流量 3.0 mL/min, 分流比 20.0; 氢气 40.0 mL/min, 空气 400.0 mL/min; 氢火焰离子化检测器(FID)。

2.3 实验步骤

2.3.1 样品处理

称取样品约 30 g 置于 500 mL 蒸馏瓶中, 分别加入 100 mL 蒸馏水, 10 mL 磷酸溶液(v : v, 1 : 1), 2~3 滴硅油, 摇匀进行水蒸气蒸馏, 将 250 mL 容量瓶置于冰浴中作为吸收装置, 待蒸馏出约 250 mL 液体时取出, 在室温下放置 30 min, 加水至刻度, 吸取 10 mL 该溶液, 加 0.5 mL 甲酸溶液, 混匀, 进样量 5 μL。

2.3.2 配制标准曲线

取各标准浓度溶液 10 mL, 加 0.5 mL 甲酸溶液, 混匀, 直接进样, 进样量 5 μL。

2.4 结果计算

样品中丙酸的含量按下列公式计算:

$$X=\frac{A}{M}\times\frac{250}{1000}$$

X—试样中丙酸含量, g/kg;
A—待测定液中丙酸含量, μg/mL;
M—试样质量, g。
丙酸钙含量=丙酸含量×1.2967;
丙酸钠含量=丙酸含量×1.2563。

3 实验结果

3.1 仪器精密度

对同一样品连续测定 6 次, 测得丙酸钙含量见表 1, 相对标准偏差 RSD(%)=1.9, 说明本方法的测定精密度完全符合要求。

表 1 仪器精密度测定结果

Table 1 Results of relative standard deviation							
测定次数	1	2	3	4	5	6	精密度(%)
测定结果 (峰面积)	18876	18933	18130	18199	18814	18753	1.9

3.2 线性范围及方法检出限测定

丙酸在 10.0~250.0 μg/mL 的范围内线性关系良好, 相关系数为 0.999。用 10.0 μg/mL 标样稀释至 1 μg/mL、5 μg/mL, 进样 5 μL, 进行方法检出限测定, 由测定结果得出丙酸的仪器检出限为 5 μg/mL, 以称取 30 g 样品进样计算, 本方法的检出限为 0.04 g/kg。

3.3 方法回收率的测定

在 30 g 不含丙酸钙的糕点样品中分别加入 40 μg/mL 和 100 μg/mL 两个水平的丙酸, 回收率结果见表 2, 可看出方法的加标回收率达到 80%以上, 能够满足检测要求。

表 2 加标回收率测定结果

Table 2 Results of recovery experiments		
标准加入量(μg/mL)	测得值(μg/mL)	回收率(%)
40.0	33.34	83.5
40.0	36.67	84.2
40.0	33.05	82.6
100.0	80.31	80.3
100.0	81.44	81.4
100.0	84.53	84.5

4 讨论

样品经酸化后, 丙酸钙转化为丙酸, 丙酸具有与水共沸的性质, 经蒸馏与水蒸气一同蒸馏出来, 收集溜出液于容量瓶中, 再经过甲酸酸化用气相分析。鉴于该反应是一个可逆反应, 磷酸在反应液中的浓度必须达到一定的量才能使丙酸钙完全转化成丙酸。

国标方法采用填充柱气相色谱检测, 丙酸溶液直接进样, 但由于填充柱柱效低, 造成其检出限偏高。而使用 KB-FFAP 毛细管柱气相色谱法, 进行测定可以提高柱效, 降低检出限, 改善样品的出峰情况。

经样品实验,可以看出方法在 10~250 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性较好,精密度 1.9%,检出限 0.04 g/kg,此方法用于食品中丙酸钙的测定是可行的。

参考文献

- [1] 赵天宝. 化学试剂. 化学药品手册第二版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 223.
- [2] 王娟, 高秋菊, 修丽华, 等. 离子色谱法对食品中丙酸的测定[S]. 《第 11 届全国离子色谱学术报告会论文集》2006.
- [3] GB/T 5009.120-2003, 食品中丙酸钠、丙酸钙的测定[S]. 2003:

98.

- [4] GB 2760-2011 《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》. 2011: 7.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



赵亮庆, 大学本科, 工程师, 研究方向: 质量检验。

E-mail: zh1q518921@sohu.com

“新资源食品”专题约稿函

“新资源食品”是指在我国新研制、新发现、新引进的无食用习惯的, 符合食品基本要求的物品称。卫生部目前批准了二十几项新资源食品, 例如: 仙人掌、金花茶、芦荟、双歧杆菌、嗜酸乳杆菌等。由于新资源食品的重要营养价值, 其研发、利用越来越得到重视。

鉴于此, 本刊特别策划了“新资源食品”专题, 围绕新资源的功能、开发、应用、安全质量控制等的相关技术和方法等问题展开讨论, 计划在 2012 年下半年出版。编辑部特向各位专家诚征惠稿, 综述、研究论文均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在 10 月 15 日前通过网站或 Email 投稿。我们将快速处理并优先发表专题论文。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

Email: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部