

气相色谱法快速测定食品中的过氧化苯甲酰

章沙沙*

(盘锦检验检测中心, 盘锦 124010)

摘要: **目的** 建立毛细管柱气相色谱法检测食品中过氧化苯甲酰的分析方法。**方法** 考察不同提取时间和不同提取方法对过氧化苯甲酰测定的影响。试样在酸性石油醚中还原成苯甲酸, 经 DB-1701 毛细管气相色谱柱分离, 用气相色谱仪氢火焰离子化检测器检测, 外标法定量。**结果** 过氧化苯甲酰在质量浓度 0~20 $\mu\text{g/mL}$ 范围内, 峰面积与其浓度线性范围良好, 相关系数为 0.9994, 方法检出限为 3 mg/kg。在 0.5、1、1.5、2 和 3 g/kg 5 个添加水平下, 平均加标回收率为 94.0%~104.0%, 相对标准偏差为 2.38%~6.20%($n=5$)。**结论** 与国标方法相比, 本法不仅缩短了检测时间, 而且提高了检测灵敏度, 可适用于食品中过氧化苯甲酰的检测。

关键词: 气相色谱法; 过氧化苯甲酰; 食品

Detection of benzoyl peroxide in food by gas chromatography

ZHANG Sha-Sha*

(Liaoning Panjin Inspection and Testing Center, Panjin 124010, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of benzoyl peroxide residues in food by gas chromatography (GC). **Methods** The effects of different extraction time and extraction methods on the determination of benzoyl peroxide were explored. Benzoyl peroxide was reduced into benzoic acid in the acid petroleum ether, separated by acapillary column (DB-1701) and determined by GC with flame ionization detector (FID), and then quantitated by external standard method. **Results** In the range of 0~20 $\mu\text{g/mL}$, benzoyl peroxide had a good linear relationship between peak area and concentration with the correlation coefficient of 0.9994. The detection limit of the method was 3 mg/kg. The average recovery rate was 94.0%~104.0% under 5 levels of spiked concentration of 0.5, 1, 1.5, 2 and 3 g/kg, and the relative standard deviation (RSD) was 2.38%~6.20% ($n=5$). **Conclusion** Compared with the national standard method, this method not only shortens the time of detection, but also improves the detection sensitivity, and is suitable for the detection of benzoyl peroxide in food.

KEY WORDS: gas chromatography; benzoyl peroxide; food

1 引言

过氧化苯甲酰(benzoyl peroxide, BPO)具有氧化性, 能对面粉起到增白作用^[1,2]。研究证明, 过氧化苯甲酰有微毒, 在面粉中过量添加会影响人体肝、肾代谢, 引发多种疾病^[3,4]。1996 年我国修订的《食品添加剂使用卫生标准》

规定, 过氧化苯甲酰最大使用量为 0.06 g/kg^[5]。近年来食品安全事故频发, 而且人们对食品安全越来越重视, 2011 年 2 月, 原卫生部联合 7 部门公布撤销食品添加剂过氧化苯甲酰的公告(2011 年第 4 号)^[6]。公告明确规定, 自 2011 年 5 月 1 日起禁止在面粉生产中添加过氧化苯甲酰, 食品添加剂生产企业不得生产、销售食品添加剂过氧化苯甲酰,

*通讯作者: 章沙沙, 工程师, 主要研究方向为食品分析与检测。E-mail: 250456075@qq.com

*Corresponding author: ZHANG Sha-Sha, Engineer, Liaoning Panjin Inspection and Testing Center, Panjin 124010, China. E-mail: 250456075@qq.com

有关面粉中允许添加过氧化苯甲酰的相关标准自行废止。此公告意味着过氧化苯甲酰在我国已成为非法食品添加剂,而非食品添加剂。目前,国标 GB/T 18415-2001^[7]规定,测定过氧化苯甲酰有 2 种气相色谱方法,或者前处理比较复杂,或者直接过滤会产生过滤不畅现象,分析速度较慢。因此,本研究建立简便、快速检测过氧化苯甲酰及苯甲酸总含量的测定方法,为面粉相关食品的安全检测提供参考^[8-11]。

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与试剂

GC-2010 型气相色谱仪(配备氢火焰离子化检测器,日本岛津公司); BD-1701 毛细管色谱柱(美国 Agilent 公司); XS205 型电子天平(美国梅特勒-托利多公司); HY-5 回旋振荡器(常州国华电器有限公司)。

苯甲酸标准品(>99.0%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 石油醚(60~90 °C, 分析纯, 北京化工厂); 丙酮(色谱纯, 国药集团); 冰乙酸(分析纯, 国药集团化学试剂); 实验用水为蒸馏水。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液的配制

酸性石油醚: 在 500 mL 石油醚中加入 15 mL 冰乙酸, 混匀备用。

苯甲酸标准储备溶液: 准确称取苯甲酸 0.1000 g, 用丙酮溶解并转移至 100 mL 容量瓶中, 定容。此溶液浓度为 1 mg/mL。

苯甲酸标准溶液: 由上述苯甲酸标准储备溶液逐级稀释, 制备成浓度为 0、5、10、15、20 μg/mL 的苯甲酸标准工作溶液, 以绘制标准曲线。

2.2.2 样品前处理

准确称取面粉或生湿面样品 5.00 g, 移入具塞三角瓶中, 加入 50 mL 酸性石油醚摇匀, 在回旋振荡器上振荡 4 h, 吸取上清液 1 mL 于进样瓶中, 待测。

2.2.3 色谱条件

色谱柱: BD-1701(30 m×0.320 mm, 0.25 μm); 柱温: 初温 120 °C 保持 1 min, 20 °C/min 升至 220 °C, 保持 7 min; 进样口: 230 °C; 检测器温度: 250 °C。进样量: 1.0 μL; 分流比: 5:1。载气为高纯氮气, 流速: 1 mL/min(恒流模式); 尾吹流量 20 mL/min; 氢气流量: 35 mL/min, 空气流量 400 mL/min。

2.2.4 含量计算

试样中过氧化苯甲酰含量按下式计算:

$$X=c \times V \times 0.992 / (m \times 1000)$$

式中:

X: 试样中过氧化苯甲酰含量, g/kg;

c: 标准曲线上查出试样测定液中相当于苯甲酸溶液的浓度, μg/mL;

V: 试样提取液体积, mL;

m: 称取试样质量, g;

0.992: 苯甲酸换算成过氧化苯甲酰的换算系数。

3 结果与分析

3.1 苯甲酸标准溶液色谱图

经本实验方法改进后, 苯甲酸标准样品色谱图如图 1 所示。

3.2 实验条件优化

3.2.1 提取时间的选择

提取时间对样品中过氧化苯甲酰能否被充分还原起着决定作用^[2]。称取同一面粉样品加入 1 mg 过氧化苯甲酰, 通过样品加标回收率对样品提取时间进行考察, 结果见图 2。从图 2 可知, 随着振荡时间的增长, 过氧化苯甲酰的回收率不断增大。振荡时间 4 h 以上时, 回收率趋于稳定, 故选择振荡 4 h 作为提取时间。

3.2.2 提取方法的选择

称取同一面粉样品加入 1 mg 苯甲酸固体标样, 分别以超声波超声、手摇、回旋振荡器提取 3 种方法进行提取回收试验, 测得加标回收率分别为 92.6%、78.5%和 96.4%。结果表明, 以回旋振荡器振荡提取效果最好。

3.3 色谱条件的优化

3.3.1 程序升温速率的选择

20 μg/mL 的苯甲酸标准溶液分别在升温速率为 15、20、25、30 和 35 °C/min 的条件下进行测定, 将谱图重叠对比发现, 升温速率为 20 °C/min 时峰形窄而高, 优于其他条件, 故选择升温速率为 20 °C/min。

3.3.2 初始温度维持时间的选择

分别在初始温度保持 1、2、3、4 和 5 min 下进行试验。结果表明, 选择初始温度保持 1 min 时, 峰形相对也较好。

3.4 线性范围及检出限

在上述色谱条件下测定线性范围为 0~20 μg/mL 的苯甲酸标准溶液, 以色谱峰面积 *Y* 为纵坐标, 苯甲酸的浓度 *X* 为横纵标, 得线性方程为: $Y=2268.7X+1507.6$, 相关系数 *r* 为 0.9994。根据 3 倍信噪比测得本法最低检出限为 3 mg/kg。

3.5 精密度和回收率

分别取 3 份面粉、2 份生湿面(空白基质)各加入 0.5、1.0、1.5、2.0 和 3.0 g/kg 苯甲酸标准溶液, 进行加标回收试验^[7]。每个样品连续测定 5 次, 测定精密度和加标回收率见表 1, 精密度范围在 2.38%~6.20%, 加标回收率范围在 94.00%~104.00%。

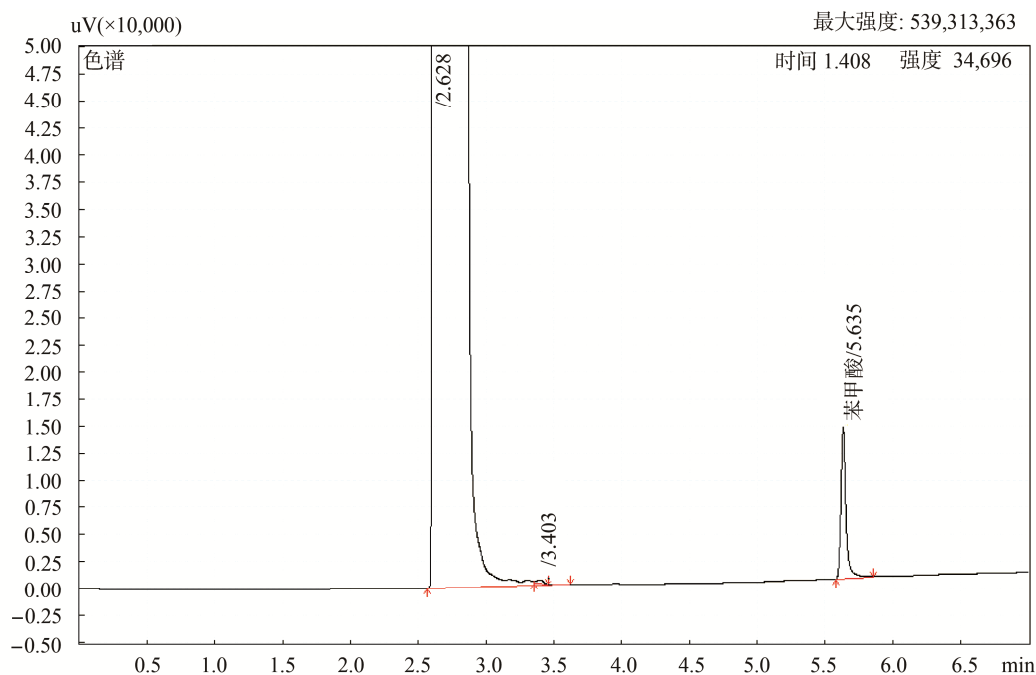
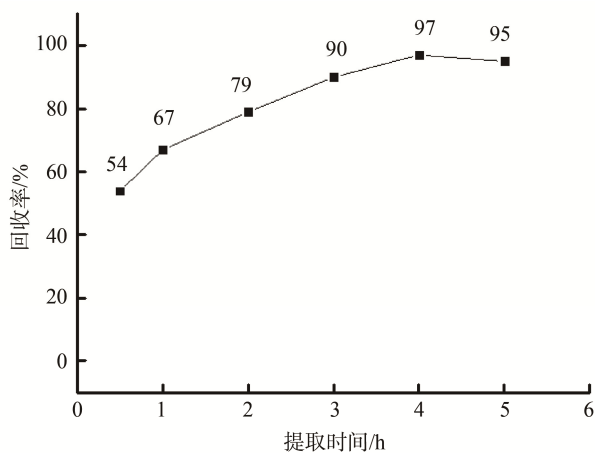


图 1 苯甲酸标准溶液色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of benzoic acid standard solution

表 1 精密度和回收率($n=5$)
Table 1 RSD and recovery($n=5$)

样品(空白基质)	加标量/(g/kg)	加标测定量/(mg)	加标测得平均值/(mg)	回收率/%	RSD/%
面粉 1	0.5	0.49, 0.50, 0.48, 0.45, 0.43	0.47	94.00	6.20
面粉 2	1.0	0.89, 0.94, 0.91, 0.92, 1.02	0.94	94.00	5.37
面粉 3	1.5	1.54, 1.60, 1.51, 1.59, 1.55	1.56	104.00	2.38
生湿面 1	2.0	2.04, 2.10, 2.19, 1.98, 1.97	2.06	103.00	4.44
生湿面 2	3.0	3.04, 3.10, 2.97, 2.91, 3.07	2.99	99.67	3.40

图 2 提取时间对回收率的影响($n=5$)Fig. 2 Effect of extraction time on the recovery($n=5$)

4 讨论

本研究通过改进 GB/T 18415-2001, 建立了快速测定食品中过氧化苯甲酰的方法^[12-15]。与国标法相比, 本方法大大缩短了样品前处理的步骤, 使用 BD-1701 毛细管柱测定苯甲酸的含量, 与国标使用的填充柱相比, 既缩短了出峰时间, 又降低了检出限(3 mg/kg), 使得测定结果更加准确。本方法操作简单、快速且重现性好, 能满足大量样品的快速检测要求。

参考文献

- [1] 应兴华. 离心沉淀气相色谱法测定面粉中过氧化苯甲酰含量的研究[J]. 分析科学学报, 2009, (25): 305-306.
Ying XH. Study on centrifugal gas chromatography determination of benzoyl peroxide in wheat flour [J]. J Anal Sci, 2009, 25: 305-306

- [2] 魏安池, 代红丽, 李桂华. 高新技术在天然食品色素生产中的应用[J]. 粮食与食品工业, 2003, 3: 49-52.
Wei AC, Dai HL, Li GH. Application of high and new technology in the production of natural food pigment [J]. Cereal Food Ind, 2003, 3: 49-52.
- [3] 路纯明. 过氧化苯甲酰的测定与应用研究[J]. 分析科学学报, 1999, 15(5): 401-402.
Lu CM. Determination and application of benzoyl peroxide [J]. J Anal Sci, 1999, 15(5): 401-402.
- [4] 韩敬华. 气相色谱法测定面粉中过氧化苯甲酰含量的方法探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(10): 24-26.
Han JH. Method for determination of benzoyl peroxide in wheat flour by gas chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2007, 17(10): 24-26.
- [5] GB 2760-1996 食品添加剂使用卫生标准[S].
GB 2760-1996 Hygienic standard of using food additives [S].
- [6] 卫生部等7部门关于撤销食品添加剂过氧化苯甲酰、过氧化钙的公告(2011年第4号)[Z]. Announcement of the ministry of health and other 6 departments on the revocation of food additives, benzoyl peroxide and calcium peroxide(No.4, 2011) [Z].
- [7] GB/T 18415-2001 小麦粉中过氧化苯甲酰的测定方法[S].
GB/T 18415-2001 Method for determination of benzoyl peroxide in wheat flour [S].
- [8] 周海梅. 气相色谱质谱法测定面粉增白剂过氧化苯甲酰[J]. 河南科技大学学报(农学版), 2003, 23: 42-44.
Zhou MM. Determination of benzoyl peroxide in flour brightener by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Henan Univ Sci Technol (Agric Sci), 2003, 23: 42-44.
- [9] 杨玉帅. 小麦粉中过氧化苯甲酰的毛细管气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27: 14-16.
Yang YS. Determination of benzoyl peroxide in wheat flour by capillary gas chromatography [J]. J Environ Health, 2010, 27: 14-16.
- [10] 任清. 小麦粉中过氧化苯甲酰与苯甲酸总量的毛细管气相色谱法测定[J]. 分析化学研究简报, 2004, 32: 29-31.
Ren Q. Determination of benzoyl peroxide in wheat flour and the total amount of benzoic acid by capillary gas chromatography [J]. Anal Chem Res Bull, 2004, 32: 29-31.
- [11] 杨晓凤. 气相色谱法测定小麦粉中过氧化苯甲酰研究[J]. 西南农业学报, 2012, 25: 2404-2407.
Yang XF. Determination of benzoyl peroxide in wheat flour by gas chromatography [J]. Southwest China J Agri Sci, 2012, 25: 2404-2407.
- [12] 谷日旭. 气相色谱内标法测定面粉中过氧化苯甲酰[J]. 中国公共卫生, 2003, 19: 26-30.
Gu RX. Determination of benzoyl peroxide in flour by gas chromatography with internal standard method [J]. China Public Health, 2003, 19: 26-30.
- [13] 高新革. 气相色谱法同时测定工作场所空气中过氧化苯甲酰和苯甲酸[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(11): 24-25.
Gao XG. Simultaneous determination of benzoyl peroxide and benzoic acid in air of workplace by GC [J]. Chin J Health Lab Technol, 2007, 17(11): 24-25.
- [14] 杨晓凤. 气相色谱法测定小麦粉中过氧化苯甲酰研究[J]. 西南农业学报, 2012, 6: 47-49.
Yang XF. Study on the determination of benzoyl peroxide in wheat flour by gas chromatography [J]. Southwest China J Agric Sci, 2012, 6: 47-49.
- [15] 阮玲, 尚艳娥, 周光俊. 气相色谱测定小麦粉中过氧化苯甲酰方法的研究[J]. 粮油食品科技, 2004, 3: 52-53.
Ran L. Research of determination of benzoyl peroxide in wheat flour by gas chromatographic [J]. Sci Technol Cereals, Oils Foods, 2004, 3: 52-53.

(责任编辑: 姚菲)

作者简介



章沙沙, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品分析与检测。

E-mail: 250456075@qq.com