

气相色谱法同时测定食品中的抗氧化剂 BHA · BHT · TBHQ 的前处理方法的研究与改进

罗北照, 赵天珍 (中山市食品药品检验所, 广东中山 528400)

摘要 [目的] 更好地提高测定食品样品中抗氧化剂时的前处理质量。[方法] 考察了用毛细管柱气相色谱法同时测定含油脂食品中的抗氧化剂 BHA、BHT、TBHQ 的前处理方法的研究与改进。[结果] 样品经过甲醇涡旋振荡提取、冷冻过滤净化的方法处理后能有效去除油脂及各类杂质, 试验回收率在 95% ~ 101%, 检出限均为 1 mg/kg。[结论] 试验前处理方法具有快速、高效、精密度高、回收率高等优点, 适合开展大批量产品检验工作。

关键词 BHA; BHT; TBHQ; 气相色谱

中图分类号 S-03 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)19-266-02

Research and Improvement of Pretreatment Method of Simultaneously Determination of Antioxidants BHA, BHT, TBHQ and Gas Chromatography

LUO Bei-zhao, ZHAO Tian-zhen (Zhongshan Institute for Food and Drug Control, Zhongshan, Guangdong 528400)

Abstract [Objective] To improve pretreatment quality of simultaneously determination of antioxidants BHA, BHT, TBHQ. [Method] To study and improve pretreatment method for simultaneously determination of antioxidants BHA, BHT, TBHQ in food by capillary column gas chromatography. [Result] After the samples were methanol vortex oscillation extraction, freezing filtration purification method can effectively remove the oil and all kinds of impurities. The recovery rate was from 95% to 101%, The limits of detection were 1 mg/kg. [Conclusion] The pretreatment method has advantages of fast, high efficient, precision and recovery rate, which is suitable for carrying out large quantities of product inspection work.

Key words BHA; BHT; TBHQ; Gas chromatography

丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)、特丁基对苯二酚(TBHQ)是常用的加于植物油中的抗氧化剂。其能有效地延缓油脂的氧化过程, 提高食品的稳定性, 显著地延长油脂及富脂食品的货架期。TBHQ 更能抑制几乎所有细菌和酵母菌生长, 对黄曲霉等危害人体健康的霉菌有很好的抑制作用。

抗氧化剂在当今食品行业中普遍应用。在 GB/T5009.30-2003 中的 BHA、BHT 的检测方法中, 样品要经过层析柱过滤^[1]。溶剂选用不合理(二硫化碳毒性大, 极易挥发), 检测工作量大, 接触毒物多, 处理过程除油脂效果差, 回收率低, 色谱柱也会很快报废。而在 GB/T 23373-2009《食品中抗氧化剂丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)与特丁基对苯二酚(TBHQ)的测定》中^[2], 样品提取油脂后, 要先过 0.45 mm 滤膜, 然后经过凝胶渗透色谱装置净化, 才能进行检验。样品处理过程繁复, 试剂多且毒性大。凝胶渗透色谱装置在各实验室中不普及且一次处理样品量不多, 不适合大批量开展检测工作。

为了更好地提高样品的前处理的质量, 笔者结合实际中的抗氧化剂的添加使用情况, 特对其前处理方法进行研究与改进。

1 材料与方 法

1.1 试验原理 甲醇提取样品中的 BHA、BHT、TBHQ。处理(涡旋提取、冷冻分离、过滤等)定容后经气相色谱氢火焰检测器检测, 外标法定量。

1.2 材料 供试样品: 月饼、花生油、调和油、人造奶油, 市

售。主要试剂: 乙醚, 分析纯; 甲醇, 分析纯; BHA 标准品, 纯度 ≥ 99.0%; BHT 标准品, 纯度 ≥ 99.3%; TBHQ 标准品, 纯度 ≥ 99.0%。BHA、BHT、TBHQ 标准储备液(1 mg/ml): 准确称取 BHA、BHT、TBHQ 各 100 mg 于 100 ml 容量瓶中, 用甲醇定容, 4 °C 冰箱中避光保存。BHA、BHT、TBHQ 标准使用液: 分别吸取标准储备液 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、5.0 ml 于一组 10 ml 容量瓶中, 用甲醇定容。此标准系列浓度为 50、100、150、200、250、500 mg/L。现用现配。

主要仪器: 气相色谱仪, 附 FID 检测器; 涡旋振荡器; 冰箱。

1.3 样品前处理 脂肪提取: 称取样品 200 g, 置于 250 ml 具塞锥形瓶中, 加入无水乙醚至浸泡完全, 放置过夜, 快速滤纸过滤后, 减压回收溶剂, 残留脂肪备用。称取 2.00 ~ 5.00 g 脂肪于 50 ml 离心管中, 加入 10 ~ 20 ml 甲醇, 涡旋振荡混合 3 min 后置于冰箱中冷冻分层。冷冻分层后(1 ~ 2 h), 溶液用中速滤纸过滤, 滤液转移到 25 ml 容量瓶中, 用少量冷冻甲醇分数次冲洗, 定容(此过程一定要保证在低温时过滤完成, 除油脂效果最为有效)。

1.4 色谱条件^[3] 色谱柱: 毛细管柱 19091J-413 HP-5, 内径 0.320 mm, 长度 30 m, 膜厚 0.25 μm。柱温: 100 °C(不保留), 20 °C/min 到 200 °C(不保留), 然后 2.5 °C/min 到 210 °C(不保留), 最后 30 °C/min 到 300 °C(保留 1 min)。不分流进样, 进样口温度和检测器温度: 250 °C。气流条件: 流速 1.0 ml/min, H₂: 30 ml/min, 空气: 400 ml/min, 尾吹: 25 ml/min。

1.5 测定 进样 1 μl 标准系列中各浓度标准使用液于气相色谱仪中, 测定不同浓度 BHA、BHT、TBHQ 的峰高, 以浓度为横坐标, 峰高为纵坐标绘制标准曲线。同时进样 1 μl 试样溶液, 测定峰高与标准曲线比较定量。

1.6 结果计算 按下式计算:

$$X = \frac{A \times 50}{m \times 1000}$$

式中, X 为试样中 BHA、BHT、TBHQ 含量 (mg/kg); A 为待测试样中 BHA、BHT、TBHQ 含量 (mg/L); m 为试样质量 (g)。计算结果保留 2 位有效数字。其中 100 mg/L 的 BHA、BHT、TBHQ 标准样品色谱图见图 1。

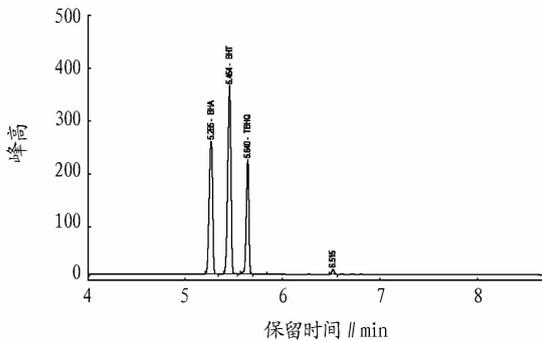


图 1 100 mg/L 标准样品色谱

2 结果与分析

试验结果表明, BHA、BHT、TBHQ 在 10 ~ 500 mg/kg 范围内呈线性关系, 其线性回归方程分别为 BHA: $y = 1.2411x + 0.3472$, 相关系数 $r = 0.99995$; BHT: $y = 1.3078x + 0.1547$, 相关系数 $r = 0.99996$; TBHQ: $y = 1.2293x + 0.2258$, 相关系数 $r = 0.99992$ 。

分别用月饼、花生油、调和油、人造奶油进行试验, 其结

果及加标回收率如表 1 所示。

表 1 几种样品中抗氧化剂 BHA、BHT、TBHQ 加标回收率

| 样品 | 抗氧化剂 | 本底值 | 加入量 | 检出量 | 回收率 |
|------|------|-------|-------|--------|--------|
| | | mg/kg | mg/kg | mg/kg | % |
| 月饼 | BHA | 0 | 50.0 | 49.92 | 99.84 |
| | BHT | 0 | 50.0 | 47.73 | 95.46 |
| | TBHQ | 20.4 | 50.0 | 70.07 | 99.34 |
| 花生油 | BHA | 50.4 | 50.0 | 99.86 | 98.92 |
| | BHT | 40.8 | 50.0 | 89.77 | 97.94 |
| | TBHQ | 102.0 | 50.0 | 150.45 | 96.90 |
| 调和油 | BHA | 35.7 | 50.0 | 85.24 | 99.08 |
| | BHT | 70.5 | 50.0 | 119.88 | 98.76 |
| | TBHQ | 60.4 | 50.0 | 109.32 | 97.84 |
| 人造奶油 | BHA | 0 | 50.0 | 49.82 | 99.64 |
| | BHT | 0 | 50.0 | 50.42 | 100.84 |
| | TBHQ | 155.6 | 50.0 | 204.22 | 97.24 |

由表 1 可见, 各供试样品的试验回收率在 95% ~ 101%, 证明此方法精密度高, 加标回收率高, 具有可操作性。

3 结论

样品经处理后上机测定具有精密度高、快速、干净、回收率高等优点, 该方法适合开展大批量检测工作。

参考文献

- [1] 北京市卫生防疫站. GB/T 5009.30-2003 食品中叔丁基羟基茴香醚 (BHA) 与 2,6-二叔丁基对甲酚 (BHT) 的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [2] 国家食品质量监督检验中心. GB/T 23373-2009 食品中抗氧化剂丁基羟基茴香醚 (BHA)、二叔丁基羟基甲苯 (BHT) 与特丁基对苯二酚 (TBHQ) 的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [3] 叶坚, 余涛. 气相色谱法同时测定食品中的 BHA、BHT、TBHQ[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(6): 1082-1084.

(上接第 236 页)

源相互补充, 必然能在很大程度上缓解水资源的危机, 这需要进行进一步的研究。

8 再生水长期灌溉对土壤、地下水和作物质量的影响

目前, 再生水用于农业灌溉的研究虽然取得了一定的成果, 但是由于再生水灌溉技术起步晚, 再生水长期灌溉是否会对土壤的特性产生影响; 多余再生水回灌以后是否会对当地地下水产生污染; 植物、土壤和大气是一个连续的循环体, 俗称“SPAC 系统”, 长期的再生水灌溉是否会对作物果实的质量和人类的健康产生威胁。对于这些问题, 都需要建立长期的观测和分析, 达到既不会浪费仅有的水资源, 又能够建立安全的农业生产灌溉模式。

9 雨水和再生水灌溉难于规范化和系统化

水资源严重短缺的现状决定了我们必须另寻他径, 城市再生水和雨水就是一个很好的资源, 虽然目前已经制定了关于再生水用于农业灌溉的相关规范, 但是不同地区由于土壤、气候和自然条件差异很大, 因此应该根据各地的具体条件制定出适合当地的雨水和再生水灌溉模式。从全国意义上来讲, 雨水和再生水用于农业灌溉各地都还处于研究和探索阶段, 很难形成统一的系统和标准。

10 结语

雨水和再生水用于农业灌溉是缓解水资源紧缺和实现

农业稳定发展的必由之路, 然而在实际应用中还是存在着一定的问题。该研究仅从几个方面论证和阐述雨水和再生水灌溉中的问题, 提出了一些预防和改进措施, 这些措施的应用和发展还需要今后在实践中不断地完善和改进。

参考文献

- [1] 师荣光, 王德荣, 赵玉杰, 等. 城市再生水用于农田灌溉的水质控制指标[J]. 中国给水排水, 2006, 22(18): 100-104.
- [2] 师荣光, 周启星, 刘凤枝, 等. 城市再生水农田灌溉水质标准及灌溉规范研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 839-843.
- [3] 王会肖, 蔡燕, 王海龙, 等. 再生水农业利用现状及其研究进展[J]. 南北水调与水利科技, 2009, 7(4): 98-100.
- [4] 沈红膺. 充分开发雨水资源发展干旱山区灌溉农业[J]. 内蒙古水利, 1998(3): 9-12.
- [5] 王福泰. 甘肃省雨水集蓄利用发展对策[J]. 甘肃水利水电技术, 2010, 46(2): 34-36.
- [6] 单庆安. 基于 GIS 的丘陵山区小流域雨水利用研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2012.
- [7] 汉京超, 刘燕, 高学琬, 等. 国内外农村雨水调蓄利用进展综述[J]. 中国农村水利水电, 2012(1): 98-101.
- [8] 胡正军. 高校道路绿地及雨水灌溉设计探析[J]. 后勤企业, 2013(2): 62-63.
- [9] 邢文刚, 杨腊梅, 寇丽娟. 雨水灌溉对高羊茅草生理生态指标影响的试验研究[J]. 节水灌溉, 2010(5): 11-14.
- [10] 寇立娟. 雨水和自来水不同水分处理对高羊茅生长的影响[D]. 南京: 河海大学, 2007.
- [11] 李梅玲, 张锡银, 阎葆瑞, 等. GB/T14843-93(地下水质量标准)[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [12] 农业部环境保护监测所. GB5084-92(农田灌溉水质标准)[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [13] 中国环境科学研究院. GB3838-2002(地表水环境质量标准)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] FAO. Water quality for agriculture[R]. Rome: FAO, 1985.