

# 食品中脱氢乙酸分析方法的最新研究进展

曾金<sup>1</sup>, 王天地<sup>2</sup>

(1. 海南省三亚质量技术监督技术所, 海南三亚 572000; 2. 新疆农业科学院海南三亚农作物育种试验中心, 海南三亚 572000)

**摘要** 随着社会对食品安全的关注, 加强食品添加剂的监管力度是食品安全监管任务的重要内容之一。综述了近年来食品中脱氢乙酸(常用防腐剂)分析方法的最新研究进展, 包括多种前处理方法和检测方法, 为食品添加剂的检测分析提供参考, 同时提出了未来食品中脱氢乙酸(常用防腐剂)分析方法的研究方向。

**关键词** 脱氢乙酸; 前处理方法; 检测方法

**中图分类号** TS201.2 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)15-082-02

## Recent Research Progress on Analytical Methods of Dehydroacetic in Food

ZENG Jin<sup>1</sup>, WANG Tian-di<sup>2</sup> (1. Sanya Quality and Technical Supervision of Hainan Province, Sanya, Hainan 572000; 2. Hainan Sanya Experimental Center for Crops Breeding of Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Sanya, Hainan 572000)

**Abstract** To strengthen the supervision of food additives is an important content of food safety supervision with the social attention to food safety. Recent research advances on analytical methods of dehydroacetic (commonly used preservatives) in food were summarized, including a variety of pretreatment techniques and detection methods, which provided a reference for food additives analysis. The research direction of analytical methods of dehydroacetic in food was also proposed.

**Key words** Dehydroacetic; Pretreatment method; Detection method

脱氢乙酸又名脱氢醋酸(Dehydroacetic), 简称DHA, 别名二乙酰基乙酰乙酸, 分子式为 $C_8H_8O_4$ , 常温下无色结晶或浅黄色粉末, 无臭无味, 难溶于水, 易溶于固定碱的水溶液, 能溶于苯、丙酮、甲醇, 微溶于乙醇中。脱氢乙酸是有机合成中间体、增稠剂、广谱性的食品防腐剂, 尤其对霉菌和酵母的抑菌能力强, 为苯酸钠的2~10倍, 常以钠盐的形式用在果汁、腐乳、酱菜、糕点中进行防腐<sup>[1]</sup>。但过量使用对人和动物都有一定的危害性, 许多国家对该防腐剂的使用都有严格的规定, 美国规定的最高残留限量为65 mg/kg, 日本和我国台湾允许用于食品的最高残留限量为0.5 g/kg, 我国食品添加剂使用标准GB2760—2014中规定脱氢乙酸在腌渍蔬菜和淀粉制品中限量是1.0 g/kg, 其他黄油、糕点、肉制品、果汁、调料等几类产品中规定添加量不得超过0.3~0.5 g/kg<sup>[2-3]</sup>。因此对食品中脱氢乙酸的准确测定是确保食品安全的一项非常重要的工作。笔者结合实际工作需要, 总结了近年来国内外一些食品中脱氢乙酸的最新分析方法。

食品中脱氢乙酸的检测主要包括样品的前处理和检测2个基本过程。食品的基质比较复杂, 样品测定前需经过前处理消除干扰, 富集待测组分, 以提高样品的检测灵敏度, 降低检出限。

### 1 脱氢乙酸前处理方法的最新研究进展

不同基质的样品, 不同的检测方法, 应采用不同的前处理方法。食品中脱氢乙酸传统的前处理方法包括: 基质较简单的液体样品超声脱气后直接进入仪器进行检测; 高蛋白的样品一般需加入沉淀剂沉淀脂肪和蛋白后再进行检测; 利用气相色谱进行检测分析的样品一般都是要经过液液萃取和固相萃取后进行分离提成后再检测。随着科技的发展, 前处理技术有了很大的改进, 近年来出现了一些快速有效、试剂

消耗量较小的前处理方法。

**1.1 蛋白沉淀剂的改进** 黄油、糕点、肉制品、乳制品饮料等富含脂肪、蛋白质的样品, 需加入沉淀剂沉淀脂肪、蛋白质后再进行检测。杨海昕等对常规蛋白沉淀剂(乙酸锌溶液和亚铁氰化钾溶液)和新的蛋白沉淀剂(硫酸铜溶液和氢氧化钠溶液)进行了比对试验, 结果表明, 改用硫酸铜溶液和氢氧化钠溶液为蛋白质沉淀剂, 溶液呈碱性状态下回收率有了大幅提高, 对果汁饮品和奶酪样品的回收率都达到90%以上<sup>[4]</sup>。该研究可为检验检测机构的常规检测提供参考, 通过前处理各个环节的改进不断提高样品回收率。

**1.2 加速溶剂萃取(ASE)和凝胶渗透色谱(GPC)新技术的应用** 加速溶剂萃取(ASE)是指在较高的温度和压力下, 用有机溶剂萃取固体或半固体的自动化过程, 与传统的萃取方法相比, 萃取时间短, 溶剂用量少, 萃取效率高, 而且安全环保, 是近年来广泛应用的前处理技术<sup>[5]</sup>。凝胶渗透色谱法(GPC)基于尺寸排阻的分离原理, 利用样品中各组分分子大小不同从而在凝胶中滞留时间不同而达到分离目的, 该方法可高效地从有机物样品中除去高质量分子的干扰化合物, 如油脂、多糖、聚合物、色素和蛋白质等。

王勃采用乙酸乙酯为提取液, 通过加速溶剂萃取仪(ASE)萃取, 采用GPC对萃取液进行净化后, 进GC-FID检测, 建立了测定食品中脱氢乙酸的ASE/GPC/GC快速检测方法<sup>[6]</sup>。该研究通过提取溶剂、萃取方式的优化, 获得了溶剂消耗量少、分析时间短、样品提取率高的提取方法, 相对国家标准分析方法有了很大的改进, 具有很强的借鉴意义。提取液再通过GPC净化, 适合基质复杂样品的分析。杨晓凤等采用凝胶渗透色谱(GPC)净化-气相色谱法测定了调味品中的脱氢乙酸的含量<sup>[7]</sup>。

**1.3 分散液液微萃取技术(DLLME)的应用** 分散液液微萃取(DLLME)相当于微型化的液液萃取是一种能够实现快速萃取富集的新型液相微萃取技术, 该方法集采样、萃取和

作者简介 曾金(1986-), 女, 湖南新化人, 助理工程师, 硕士, 从事食品、日化产品等轻工检验研究。

收稿日期 2016-04-25

浓缩于一体,具有操作简单、快速、成本低、有机溶剂用量少、对环境友好、萃取时间短、富集效率高等特点<sup>[8-9]</sup>。

杨金玲等采用超声辅助分散液相微萃取技术同时测定了食品中 11 种防腐剂(包括脱氢乙酸)<sup>[10]</sup>。该法以微量二氯甲烷-乙酸乙酯为混合提取溶剂,不加分散剂,利用超声波的强化扩散和乳化效应加速待测组分在两相间的分散,同时提取了不同基质食品中的 11 种防腐剂,回收率为 80%~122%,大大简化了前处理的繁琐过程。该方法提取化合物种类多,而且对不同基质化合物均能应用,因此该法值得推广应用,但应用此方法的同时需要考虑萃取溶剂及用量的选择、pH、盐效应和超声时间的影响等。

## 2 脱氢乙酸的检测新方法

食品中脱氢乙酸(防腐剂)的检测方法很多,液相色谱法、气相色谱法和紫外分光光度法是应用较早、应用范围较广的检测分析方法。随着仪器分析技术的发展,又出现了超高效液相色谱、气相色谱质谱联用等多种新方法和新技术。

**2.1 超高效液相色谱法(UPLC)** UPLC 借助于 HPLC(高效液相色谱法)的理论及原理,涵盖了小颗粒填料、非常低系统体积及快速检测手段等全新技术,增加了分析的通量、灵敏度及色谱峰容量。与传统的 HPLC 相比,UPLC 的速度、灵敏度及分离度分别是 HPLC 的 9.0、3.0 及 1.7 倍,它缩短了分析时间,同时减少了溶剂用量,降低了分析成本。目前 UPLC 法主要应用于药品、食品、环境、生化分析等领域。

王峰建立了超高效液相色谱法(UPLC)测定各类食品中脱氢乙酸的方法。方法采用 CAPCELL PAK MG-C<sub>18</sub> 柱,甲醇-0.02 mol/L 乙酸铵(pH 7.0~8.5)=10:90 作为流动相,流速为 0.5 mL/min,柱温为 30℃,检测波长为 293 nm,加标回收率为 97.6%~101.2%,最低检出限为 1 μg/mL,方法精密度相对标准偏差小于 10%<sup>[11]</sup>。俞子萱等也建立了采用 UPLC 快速测定葡萄酒中脱氢乙酸的方法,色谱条件为 ACQUITY UPLC 配二极管阵列检测器(PDA) C<sub>18</sub> 色谱柱(1.7 μm,2.1 mm×100 mm),以甲醇-0.02 mol/L 乙酸铵溶液(pH 7.5~8.5)=20:80 为流动相,恒流速 0.25 mL/min,柱温 35℃,波长 293 nm<sup>[12]</sup>。测定在 4 min 内完成,目标物在 1.7 min 出峰,相对标准偏差小于 3%,高中低浓度加标回收率在 87.0%~101.2%。

**2.2 高效毛细管电泳法(HPCE)** HPCE 是近年来发展最迅速的分析方法之一。它是高压电场为驱动力,以毛细管为分离通道,根据样品中各组分之间淌度和分配行为上的差异而实现分离的一类液相分离技术。该法结合了色谱与电泳技术的共同优点,具有多种不同的分离体系,在很大程度上可以满足复杂基质的食品分析要求,在食品药品分析领域中的应用越来越广泛。

张礼春等建立了高效毛细管电泳(HPCE)同时测定饮料中苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸和对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯的方法<sup>[13]</sup>。在最佳条件 40 mmol/L 硼砂盐缓冲体系,分离电压 25 kV,pH 9.35,检测波长为 200 nm,柱温 20℃,7 种防腐剂

14 min 内就达到完全分离。

**2.3 气相色谱-质谱联用法(GC-MS)** GC 将混合物分离成单组分后进入 MS 进行检测分析,能够快速简便地实现对复杂化合物多组分的分离和检测。雷宁生等采用 GC-MS 检测了鲜湿米粉中的脱氢乙酸,样品经二氯甲烷涡旋、超声提取并高速离心后浓缩,浓缩液经 DB-5MS 毛细管色谱柱分离,采用 EI 源电离方式的气质联用法进行检测,方法检出限为 10 μg/kg,回收率 87.6%~113.0%,相对标准偏差为 3.54%~6.15%<sup>[14]</sup>。唐双双采用气质联用法测定了肉制品中的脱氢乙酸,同时分离测定了 3 种抗氧化剂和 7 种防腐剂,10 种物质的最低检出限在 0.2~0.8 mg/kg,回收率范围是 89.6%~97.8%<sup>[15]</sup>。

**2.4 液相色谱-质谱联用法(LC-MS)** 凌云等采用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)同时测定了调料中 11 种防腐剂和 6 种抗氧化剂,样品经过一定的前处理后,提取液经 C<sub>18</sub> 反相柱(150 mm×2.1 mm,1.7 μm)分离,20 mmol/L 乙酸铵水溶液-乙腈作为流动相,梯度洗脱,以电喷雾离子源负离子多反应监测(MRM)模式进行 MS/MS 检测<sup>[16]</sup>。源温度:120℃;毛细管电压:3.1 kV;光电倍增器电压:650 V;脱溶剂温度:350℃;脱溶剂气(氮气)流量:600 L/h;碰撞气(氩气)流量:350 L/h;锥孔气流量:50 L/h;脱氢乙酸的保留时间为 6.65 min,质谱参数为母离子 167 m/z,子离子 83 m/z(定量离子)和 123 m/z,检出限为 5 mg/kg,回收率在 94%~118%,RSD 值在 7%以内。陈晓红等也采用了超快速液相色谱-串联质谱法(UFLC-MS/MS)同时测定了黄酒和葡萄酒中的脱氢乙酸取得了较好的效果<sup>[17]</sup>。

## 3 展望

随着科技的发展,食品检验前处理技术不断朝着自动化、溶剂用量少、提取率高、快速、环保的方向发展,检测方法也朝着高灵敏度、快速、高准确度方向发展;同时,国家对食品添加剂的管理也越来越严格。因此,进一步探索和发展更为简便、快速、精确的可在线检测食品中脱氢乙酸的检测方法将成为这一领域新的研究方向。

## 参考文献

- [1] 陈丹萍,褚庆华,杨富春,等.紫外分光光度法快速测定调味品中脱氢乙酸含量[J].中国食品添加剂,2015(4):195-198.
- [2] 中华人民共和国卫生部.食品添加剂使用标准:GB 2760—2014[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [3] 王勤.气相色谱测定食品中脱氢乙酸的前处理方法研究[J].质量技术监督研究,2011(4):23-25.
- [4] 杨海昕,曹云,肖君,等.高效液相色谱法测定食品中脱氢乙酸前处理方法探讨[J].江苏预防医学,2015,26(5):100-102.
- [5] 付海滨,闫超杰,李修平,等.加速溶剂萃取技术在食品安全检测领域中的应用[J].沈阳大学学报(自然科学版),2013,25(4):279-283.
- [6] 王勤.食品中脱氢乙酸测定的快速前处理方法[J].福建分析测试,2010(3):62-66.
- [7] 杨晓凤,杨克勤,韩梅,等.凝胶渗透色谱净化-气相色谱法测定调味品中 7 种防腐剂[J].中国调味品,2011,36(9):107-109.
- [8] 马智玲,魏长宾,刘新艳,等.分散液液相微萃取技术及其在食品安全分析中的应用[J].热带作物学报,2015,36(2):432-440.
- [9] 曹江平,解启龙,周继梅,等.分散液液相微萃取技术在食品分析中的应用进展[J].分析测试学报,2015,34(5):616-624.

表2 冷冻调理集体食品 HACCP 计划  
Table 2 Frozen collective food HACCP program

关键控制点 Critical control point	显著危害 Significant hazard	关键限值 Critical limit	监控程序 Monitor program				纠偏措施 Rectification measures	记录保存 Record keeping	验证程序 Verification procedure
			内容 Content	方法 Method	频率 Frequency	监控者 Supervisor			
原料验收 Raw material acceptance	病原菌, 农药残留	供应商检验检疫合格证明及相关标准	供应商检验检疫合格证明及检测报告	审查、抽样检测	定期每批	验收人员, 质检员	不符合要求原料拒收	验收和纠偏记录、检测报告	定期抽样验收、审核记录、供应商评估报告
预煮烹调 Pre cooking	病原菌	严格按工艺操作, 达到成品菜肴要求	温度时间	温度仪 温度计时钟	根据品种每锅定量 10~15 kg	厨师 质检员	偏差产品进行评估处理	配方和温度时间记录, 纠偏记录	温度仪校正、微生物检测、审核记录
真空包装 Vacuum packing	病原菌	真空度 0.1 MPa, 热封温度 138 °C 外观正常	真空度 温度	设备真空仪、 温度计目测	连续 连续	操作员 质检员 操作员 质检员	偏差产品重新封口包装	真空度和温度记录, 纠偏记录, 成品记录	真空仪、温度仪校正, 真空度和密封强度检测
金属探测 Metal detection	员工首饰 金属碎片	铁球直径 ≤ 2.0 mm, 不锈钢球 ≤ 4.0 mm	金属 不锈钢	金属探测机	连续	操作员	偏差产品 重新过机	监控、纠偏 和成品检测记录	设备每班校正 1 次

建立和实施 HACCP 体系, 依据其基本原理进行危害分析, 从而确定了原料验收、预煮烹调、真空包装和金属探测 4 个关键控制点, 对每个关键控制点建立关键限值并实施有效监控。实践表明, HACCP 计划能够有效预防、控制或降低冷冻调理食品生产过程中可能出现的危害, 保障产品安全卫生, 从而提高舰艇出航食品质量。

#### 参考文献

- [1] 贺国铭, 张欣. HACCP 体系内审员教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 95.  
[2] 张英, 白杰, 张海峰. 鸡肉制品的现状与发展[J]. 肉类研究, 2009 (8):

72-75.

- [3] 张国治, 田少君, 李果. 速冻及冻干食品加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 6.  
[4] 张永生, 魏新军. HACCP 体系在川香鸡柳生产中应用的研究[J]. 农产品加工·学刊, 2009 (6): 56-58.  
[5] 王飞生, 芮汉明, 苏焱南, 等. HACCP 体系在鸡肉制品加工中的应用[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(5): 151-155.  
[6] 李宝臻. HACCP 体系在低温肉制品生产中的应用[J]. 肉类研究, 2009 (6): 5-6.  
[7] 张国治, 温继平. 速冻食品的品质控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 38-39.  
[8] 隋继学, 张娟, 李昌文. 食品冷藏与速冻技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 198.

(上接第 83 页)

- [10] 杨金玲, 江阳, 薛勇, 等. 超声分散液相微萃取-气相色谱法同时测定食品中 11 种防腐剂[J]. 济宁医学院学报, 2015(1): 47-50.  
[11] 王峰. 超高效液相色谱法测定食品中的脱氢乙酸[J]. 食品研究与开发, 2013(16): 88-91.  
[12] 俞子萱, 杨爽, 葛宝坤, 等. UPLC 法快速测定葡萄酒中的防腐剂脱氢乙酸[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(1): 167-169.  
[13] 张礼春, 曾凯, 高舸, 等. 高效毛细管电泳法同时测定饮料中七种防腐剂[J]. 分析试验室, 2015(1): 77-80.

- [14] 雷宁生, 苏小川, 张瑞, 等. 气相色谱-质谱联用法测定鲜湿米粉中的脱氢乙酸[J]. 应用预防医学, 2015(3): 208-211.  
[15] 唐双双. 气质联用法同时测定肉制品中的抗氧化剂和防腐剂[J]. 肉类研究, 2013(2): 18-20.  
[16] 凌云, 储晓刚, 张峰, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定调味料中的 17 种防腐剂和抗氧化剂[J]. 色谱, 2011, 29(8): 723-730.  
[17] 陈晓红, 赵永纲, 姚珊珊, 等. 超快速液相色谱-串联质谱法测定黄酒和葡萄酒中的 9 种防腐剂和甜味剂[J]. 色谱, 2011, 29(12): 1147-1154.