

# 气相色谱法同时检测食品中9种常见食品添加剂

何亚芬<sup>1\*</sup>, 徐明生<sup>2</sup>, 黄道明<sup>1</sup>, 余中霞<sup>1</sup>

(1. 上饶市食品药品检验检测中心, 上饶 334000; 2. 江西农业大学食品科学与工程学院, 南昌 330045)

**摘要:** **目的** 建立气相色谱法同时检测9种食品添加剂的分析方法。**方法** 采用5.0 mL 200 g/L 硫酸浓度, 5.0 mL 50 g/L 亚硝酸钠浓度, 酸反应温度为25 °C, 冰浴衍生时间30 min, 处理样品。采用氢火焰光度检测器(flame ionization detector, FID), 色谱柱: HP-5 柱(30 m×0.35 mm, 0.25 μm), 进样口温度: 220 °C, 检测器温度: 260 °C, 柱温: 程序升温 70 °C (3 min)→30 °C/min→190 °C (2 min)→30 °C/min→250 °C (4 min)进行检测。**结果** 各组分线性范围为10~500 μg/mL, 平均加标回收率为85.9%~108.3%, 相对标准偏差(n=6)为2.32%~8.54%。

**结论** 本方法回收率高、精密度较好、效率高, 可满足各类食品的检测要求。

**关键词:** 食品检测; 甜味剂; 防腐剂; 气相色谱法

## Detection of 9 kinds of common food additives in food by gas chromatography

HE Ya-Fen<sup>1\*</sup>, XU Ming-Sheng<sup>2</sup>, HUANG Dao-Ming<sup>1</sup>, YU Zhong-Xia<sup>1</sup>

(1. Shangrao Institute for Food and Drug Control, Shangrao 334000, China; 2. Academy of Food Sciences, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for simultaneous detection of 9 kinds of food additives by gas chromatography. **Methods** The samples were treated with a concentration of 5.0 mL 200 g/L sulfuric acid and 5.0 mL 50 g/L sodium nitrite at 25 °C and 30 min in ice bath. The flame ionization detector (FID) was used. The chromatographic column was HP-5 column (30 m×0.35 mm, 0.25 μm). The inlet temperature was 220 °C, the detector temperature was 260 °C, and the column temperature was: The temperature was programmed to rise 70 °C (3 min)→30 °C/min→190 °C (2 min)→30 °C/min→250 °C (4 min). **Results** The linear range of each component was 10-500 μg/mL. The average recoveries were 85.9%~108.3%, and the relative standard deviations (n=6) were 2.32%-8.54%. **Conclusion** Under this condition, the detection recovery is high, the precision is good, the efficiency is high, can meet the detection requirements of all kinds of food.

**KEY WORDS:** food inspection; sweetener; preservative; gas chromatography

## 0 引言

现代食品工业发展迅速, 甜味剂、防腐剂、增稠剂等添加剂在食品加工中广泛应用<sup>[1-2]</sup>, 虽然大多数企业按照 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标

准》中规定限量使用, 但也存在部分超范围使用、超量使用等问题<sup>[3-4]</sup>。各国对食品质量的管控力度逐年增大, 使食品质量检测也日益受到重视<sup>[5-7]</sup>。现有的食品检验标准有国家标准、进出口标准、商业部标准等, 这些标准对食品生产、加工、流通、检测等环节有着技术性管理性规定, 具

\*通信作者: 何亚芬, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail:619635776@qq.com

\*Corresponding author: HE Ya-Fen, Master, Engineer, Shangrao Institute for Food and Drug Control, No.35, Daihu Road, Xinzhou District, Shangrao 334000, China. E-mail: 619635776@qq.com

有规范、准确的优点<sup>[8]</sup>。

食品安全国家标准中, 对山梨酸、苯甲酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸酯类、丙酸和甜蜜素等 8 种防腐剂和 1 种甜味剂的检测采用了 5 种不同检测方法, 分别为 GB 5009.28—2016 《食品安全国家标准 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定》、GB 5009.121—2016 《食品安全国家标准 食品中脱氢乙酸的测定》、GB 5009.31—2016 《食品安全国家标准 食品中对羟基苯甲酸酯类的测定》、GB 5009.120—2016 《食品安全国家标准 食品中丙酸钠、丙酸钙的测定》、GB 5009.97—2016 《食品安全国家标准 食品中环己基氨基磺酸钠的测定》。国家标准方法大多检测单一物质, 检测效率低, 探究一种高效的检测方法势在必行<sup>[9]</sup>。在部分县级检验机构试验室里, 由于资金有限及配备的检测仪器数量不足, 不能很好及时的完成检验任务<sup>[10]</sup>。

气相色谱仪是一种实验室常见的检测仪器, 具有应用范围广, 能分析气体、液体和固体; 灵敏度高, 可测定痕量物质; 分析速度快, 操作简单; 选择性高, 可分离性能相近物质和多组分混合物等特点<sup>[11-12]</sup>。建立利用气相色谱仪同时检测食品中 9 种常见食品添加剂高效的检验方法<sup>[13-15]</sup>, 有利于提高检测质量与速度, 更好地开展检验工作, 对加强食品添加剂的监管与确保食品安全具有重要意义<sup>[16-18]</sup>。本研究通过对甜蜜素衍生条件与仪器条件的优化, 选择合适的试剂与检测条件, 建立高效的气相色谱检测方法。可节约人力物力, 并满足各类食品的检测要求, 为相关检测部门提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

桃酥、月饼、葵花籽、果酱、酱油、醋选购自某连锁

超市; 正己烷、乙酸乙酯、甲醇、无水乙醇(色谱纯, 德国默克公司); 盐酸、硫酸、亚铁氰化钾、硫酸锌、亚硝酸钠、氯化钠(分析纯, 上海展云化工有限公司)。添加剂标准物质信息见表 1, 标准物质均来源于中国食品药品检定研究院。

### 1.2 仪器与设备

7890A 气相色谱仪[配有氢火焰离子检测器(flame ionization detector, FID)及数据处理系统]、HP-5 型毛细管柱(30 m×0.35 mm, 0.25 μm)、DB-WAX 型毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)、DB-17 型毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国 Agilent 公司); DBP211D 型十万分之一电子天平(德国赛多利斯公司); GL-20G-11 型离心机(上海安亭科学仪器厂); XW-80A 型旋涡混合器(海门其林贝尔仪器制造有限公司); BCF-201 型超声振荡器(上海比朗仪器制造有限公司)。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品处理

准确称取 10.00 mg 样品于 50.0 mL 离心管中, 加水至 25 mL, 超声 15 min 提取, 加入亚铁氰化钾溶液、乙酸锌溶液各 2.5 mL, 涡旋振荡 1 min, 以 6000 r/min 离心 5 min。过滤上清液, 各取 10 mL 上清液, 分别于 2 支 50 mL 比色管中。

一支比色管中加入盐酸溶液(盐酸:水=1:1, V:V) 1 mL, 进行酸化处理, 加入 5 mL 正己烷, 涡旋振荡 60 s, 超声脱气 5 min 后静置分层, 取上层提取液; 另一支比色管中加入 5 mL 硫酸溶液在 25 °C 温度下保持 5 min, 再加入 5 mL 亚硝酸钠溶液, 置于冰浴中 5 min 后加入 5 mL 正己烷与 5 g 氯化钠, 冰浴中静置 30 min, 期间不时振摇比色管。将试液放置室温下, 去上层提取液。合并 2 支比色管中的上层提取液, 经 0.22 μm 滤膜过滤, 待测。

表 1 标准物质信息  
Table 1 Standard material information

序号	标准物质名称	CAS 号	浓度(纯度)/%	配制溶液
1	环己基氨基磺酸钠	68476-78-8	≥99.1	水
2	苯甲酸	65-85-0	≥99.1	乙醇
3	山梨酸	110-44-1	≥99.1	乙醇
4	脱氢乙酸	520-45-6	≥99.0	乙酸乙酯
5	丙酸	79-09-4	≥99.5	乙醇
6	对羟基苯甲酸甲酯	99-76-3	99.0	乙醇
7	对羟基苯甲酸乙酯	120-47-8	99.0	乙醇
8	对羟基苯甲酸丙酯	94-13-3	99.0	乙醇
9	对羟基苯甲酸丁酯	94-26-8	99.0	乙醇

### 1.3.2 各种标准溶液配制

准确称取 0.2~0.5 g 标准品分别至于 25 mL 容量瓶中, 根据标准品的溶解性和测定的需要选择水、甲醇、乙醇、乙酸乙酯、正己烷等溶剂溶解定容至刻度, 配制成质量浓度为 10 mg/mL 的标准储备液。

准确移取 8 种防腐剂标准储备液 1 mL, 用乙酸乙酯定容至 10 mL, 配制成 1.0 mg/mL 的混合标准储备液; 准确移取环己基氨基磺酸钠标准储备液 1 mL, 用水定容至 50 mL, 配制成 1.0 mg/mL 的标准储备液。

准确吸取混合标准溶液, 配制成 10、20、50、100、200、500  $\mu\text{g/mL}$  的标准溶液。

### 1.3.3 气相色谱测试条件

检测器: 氢火焰光度检测器; 色谱柱: HP-5 (30 m $\times$ 0.35 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ); 程序升温: 70  $^{\circ}\text{C}$  保持 3 min, 以 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 190  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min, 再以 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 250  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 4 min; 载气: 氮气  $\geq 99.999\%$ , 流速 1 mL/min; 空气流速: 400 mL/min; 氢气流速: 40 mL/min; 尾吹气流速: 30 mL/min; 进样口: 220  $^{\circ}\text{C}$ ; 检测器: 260  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样量: 1  $\mu\text{L}$ ; 进样方式: 分流进样, 分流比: 10:1。

### 1.3.4 试验方法准确度、线性方程、精密度及检出限的验证试验

在添加有甜蜜素和防腐剂的糕点、面包、月饼和粽子等样品中, 分别添加约为 100  $\mu\text{g/mL}$  9 种被测物的混合标准溶液进行基质加标回收试验, 平行测定 6 次, 计算被测物的回收率和相对标准偏差。

在 10~500  $\mu\text{g/mL}$  的线性范围内, 对 1 种甜味剂和 8 种防腐剂标准物质, 选取多个浓度点测试, 计算出各个标准物质的线性方程、相关系数、方法检出限。

依据此试验方法, 分别对桃酥、月饼、葵花籽、果酱、酱油、醋样品进行检测。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品前处理条件优化

#### 2.1.1 沉淀剂的选择

在前处理中, 使用沉淀剂沉淀蛋白质较常见。相关报道显示, 常使用的沉淀剂包括了金属盐试剂、有机溶剂以及生物碱试剂, 金属盐试剂包括硫酸铜与氢氧化钠、亚铁氰化钾等。通过试验, 根据沉淀效果优、稳定性好、步骤简便等因素, 应用不同沉淀剂沉淀蛋白质与脂肪的效果比较见表 2。根据表 2 结果, 本研究选择沉淀剂为亚铁氰化钾溶液与乙酸锌溶液。

#### 2.1.2 沉淀剂用量的选择

样品中脂肪含量  $\geq 1.0 \text{ g}/100 \text{ g}$ , 蛋白质含量  $\geq 1.0 \text{ g}/100 \text{ g}$ , 需进行 5.0 g 的取样, 并对沉淀剂量划分为 0.5、1.0、2.0、2.5、3.5、5.0、6.0 mL 7 种, 分别观察对应的沉淀效果。图 1 结果显示, 在前 3 种剂量的情况下, 沉淀生成比较慢, 持续 5 min 的 8000 r/min 离心后, 上清液仍然比较的浑浊。而大于 2.5 mL 用量时, 能快速生成沉淀, 并在离心后能得到清晰的上清液。为降低试验成本, 本研究选择使用 2.5 mL 剂量。

#### 2.1.3 甜蜜素提取时衍生条件研究

##### (1) 酸反应温度的影响

根据 1.3.1 步骤操作, 保持其他条件不变, 加入硫酸后分别在 10、15、20、25、30、40、50  $^{\circ}\text{C}$  温度下保持 5 min 后检测。

酸性介质中, 甜蜜素会产生环己胺, 本研究首先加硫酸溶液, 并维持 5 min 的稳定时间, 使其能够充分反应并得到反应物环己胺。将其与亚硝酸反应, 得到重氮盐, 而此时的环境温度较高, 并且处于硫酸水溶液这种酸性环境中, 羟基取代重氮盐中的重氨基, 得到环己醇, 保持酸性环境不变, 生成物与亚硝酸发生反应, 得到环己醇亚硝酸酯。其中, 高温的环境能推进生成环己醇, 但温度太高会导致重氮盐分解并释放氮气, 并出现大量气泡, 导致溶液溢出造成损失, 所以选定的温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ 。

表 2 6 种沉淀剂沉淀效果及色谱分离情况的比较

Table 2 Comparison of the precipitation effect and chromatographic separation of 6 kinds of precipitants

编号	沉淀剂组成	沉淀效果及色谱分离情况
沉淀剂 1	钨酸钠溶液-硫酸溶液	沉淀效果差, 上清液浑浊
沉淀剂 2	亚铁氰化钾溶液-硫酸锌溶液	沉淀速度慢, 上清液浑浊, 主峰前有杂质峰干扰
沉淀剂 3	乙酸铅-草酸钾-磷酸氢二钾	沉淀速度快, 上清液清晰, 适用于测定还原糖。
沉淀剂 4	乙醇	沉淀效果明显, 但主峰前有杂质峰干扰, 且上固相萃取柱前需将乙醇蒸干, 步骤烦琐
沉淀剂 5	硫酸铜-氢氧化钠溶液	沉淀明显, 沉淀速度快, 上清液清晰。但反应需要较高温度。
沉淀剂 6	亚铁氰化钾溶液-乙酸锌溶液	沉淀明显, 沉淀速度快, 上清液清晰, 主峰为独立峰, 无杂质峰干扰

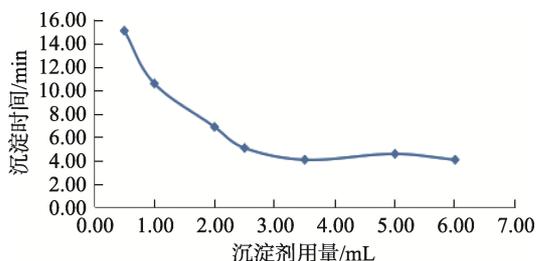


图 1 沉淀剂用量与沉淀时间的关系

Fig 1 Relationship between the amount of precipitant and precipitation time

### (2) 酸度的影响

衍生反应发生在硫酸溶液中, 能确保反应持续推进。硫酸浓度对反应程度有较大的影响。根据 1.3.1 步骤操作, 保持其他条件不变, 分别加入 5 mL 的 50、100、150、200、250、300 g/L 硫酸溶液, 在 25 °C 室温下稳定 10 min, 进行检测。

当硫酸溶液质量浓度为 50~100 g/L, 环己醇和环己醇亚硝酸酯的峰面积增长较快, 而在达到 250 g/L 后, 峰面积开始减小。硫酸在衍生反应中, 有 3 个方面的作用: 确保反应体系持续为酸性环境; 硫酸和亚硝酸钠发生反应得到反应中所必须的亚硝酸; 在化合物产生过程中提供羟基。200 μg/mL 的甜蜜素标品, 选择 250 g/L 的硫酸溶液浓度最合理, 最适合衍生产物的生成。

### (3) 亚硝酸盐用量的影响

根据 1.3.1 步骤操作, 保持其他条件不变, 加入硫酸溶液后在 25 °C 室温下稳定 5 min, 分别加入 1、3、5、10、15 mL 50 g/L 的亚硝酸盐溶液, 进行检测。

随着亚硝酸钠溶液的增加, 环己醇和环己醇亚硝酸酯的总峰面积随之增加, 在 5 mL 时总面积最大。在酸性环境中, 亚硝酸钠会发生反应得到亚硝酸, 并分别参与重氮和酯化反应。但温度过高时, 亚硝酸易分解出三氧化氮, 旋涡混匀时在液面上常出现棕色气体, 故混匀后需置于冰浴。本研究选择 5 mL 50 g/L 亚硝酸钠溶液最合理。

### (4) 冰浴中反应时间的影响

分别持续 10、15、30、45、60、75、90 min 的冰浴环境下反应, 后加氯化钠, 进行 1 min 的涡旋提取, 静置分层 10 min 后取上清进行气相色谱分析。

环己醇亚硝酸酯分解反应生成环己醇和亚硝酸, 这属于动态平衡反应, 随着时间的延长, 环己醇亚硝酸酯峰面积会逐渐降低, 而环己醇峰面积呈现出持续上升的趋势, 冰浴与高温环境相比, 分解强烈程度较低, 2 者几乎同时出峰, 为避免环己醇所产生的干扰, 提升灵敏度, 需加快反应速度, 降低反应时间, 在冰浴中持续 30 min, 且反应提取液不应放置过长时间。

### 2.1.4 食品中甜蜜素提取时衍生条件的正交试验

为确定最优试验条件, 以硫酸浓度、亚硝酸盐用量、冰浴时间以及酸反应温度为考察因素, 选取 3 水平进行正交试验设计, 见表 3。

以  $L_9(3^4)$  表进行正交试验的设计, 各因素极差大小顺序为  $R_A > R_C > R_B > R_D$ , 由于因素极差越大表明对结果的影响越大, 所以 4 个因素中对甜蜜素得率的大小依次为: 硫酸浓度 > 冰浴时间 > 亚硝酸盐用量 > 酸反应温度。为得到甜蜜素含量的最优工艺条件, 在极差分析的基础上, 采用方差分析和多重比较分析试验结果, 见表 4 所示。

硫酸浓度、冰浴时间、亚硝酸盐用量、酸反应温度对获得甜蜜素含量有极显著的影响, 见表 5。

由表 6 可知, 最优试验配比为  $A_3B_2C_2D_3$ , 即样品中获得甜蜜素高含量的最佳试验条件为: 硫酸浓度为 250 g/L, 亚硝酸盐用量为 5 mL, 冰浴时间为 30 min, 酸反应温度为 25 °C。

### 2.1.5 优化条件验证

在上述正交试验中并没有出现分析中的最优衍生条件配比, 为验证此条件的可靠性, 按  $A_3B_2C_2D_3$  条件, 进行瓜子中甜蜜素含量的气相色谱检测。图 2 为优化条件后得到的甜蜜素气相色谱图, 由图 2 可知, 在最佳的提取条件下, 色谱峰型很好, 能达到完全分离的效果。

表 3 正交试验因素水平表  
Table 3 Orthogonal test factors and levels

水平	因素			
	A(硫酸浓度)/(g/L)	B(亚硝酸盐用量)/mL	C(冰浴时间)/min	D(酸反应温度)/°C
1	150	3.0	15	15
2	200	5.0	30	20
3	250	10.0	45	25

表 4 样品中甜蜜素提取的正交试验表  
Table 4 Orthogonal test extraction of cyclamate in sample

试验编号	因素水平				峰面积
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	46.8652
2	1	2	2	2	46.7692
3	1	3	3	3	47.9983
4	2	1	2	3	46.6983
5	2	2	3	1	48.7768
6	2	3	1	2	48.6522
7	3	1	3	2	49.2105
8	3	2	1	3	49.5276
9	3	3	2	1	49.2357
K1	141.6327	142.774	145.045	144.8777	
K2	144.1273	145.0736	142.7032	144.6319	
K3	147.9738	145.8862	145.9856	144.2242	
k1	47.2109	47.5913	48.3483	48.2926	$R_A > R_C > R_B > R_D$
k2	48.0424	48.3579	47.5677	48.2106	
k3	49.3246	48.6287	48.6619	48.0747	
极差 R	2.1137	1.0374	1.0941	0.9265	

表 5 方差分析表  
Table 5 Analysis of variance table

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	P-值	显著水平
A	6.8066	2	3.4033	89.359	0.001	**
B	1.7415	2	0.8708	22.863	0.001	**
C	1.9095	2	0.9548	25.068	0.001	**
D	1.3062	2	0.6531	19.2657	0.001	**
误差	0.0762	2	0			
总和	11.76	8				

注: \*\*表示差异极显著,  $P < 0.01$ 。

表 6 多重比较结果  
Table 6 Result of multiple companison

	A/(g/L)			B/mL			C/min			D/°C		
	A <sub>3</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>
0.05	x	y	z	x	y	z	x	y	y	x	y	z
0.01	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Y	X	Y	Z

注: A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub>、D<sub>3</sub>分别表示 4 个因素 3 个水平; x、y、z、X、Y、Z 表示差异显著水平, 大小顺序为  $x < y < z$ ,  $X < Y < Z$ 。

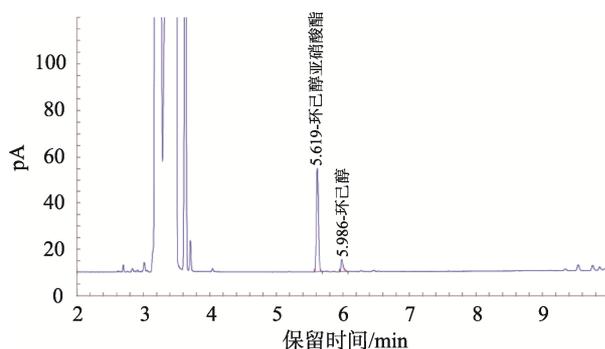


图 2 优化条件后瓜子中甜蜜素的气相色谱图

Fig.2 GC chromatogram map of melon seed cyclamate on optimum conditions

甜蜜素标样有非常好的组分分离度(表 7), 色谱峰出现完全分离。由甜蜜素标准品浓度和两峰的总面积之间的线性关系, 进行标准曲线的构建, 得到回归方程  $Y=236.0240X-0.9984$ ,  $r^2=0.9997$ 。

表 7 优化条件后甜蜜素的气相分析结果

Table 7 GC analysis results of cyclamate extract by acetic ester on optimum conditions

浓度/(mg/mL)	保留时间/min	峰面积之和	分离度
0.01	5.611、5.981	1.5712	5.92
0.02	5.609、5.972	4.1142	5.95
0.05	5.612、5.980	10.9038	5.93
0.10	5.610、5.994	21.5931	5.96
0.20	5.619、5.986	45.9277	6.01
0.50	5.608、5.969	118.0060	6.09

表 8 回收试验结果和精密度( $n=6$ )Table 8 Recovery test results and RSDs ( $n=6$ )

样品名称	实际测量值/(g/kg)	加标量/(g/kg)	平均测得量/(g/kg)	平均回收率/%	RSD/%
五香瓜子	1.6121	0.02	1.6308	93.5	4.19
		0.10	1.7042	92.1	
		0.50	2.1100	99.6	
南瓜子	0.00	0.02	0.0195	97.5	1.99
		0.10	0.9581	95.8	
		0.50	0.4685	93.7	
西瓜子	0.7528	0.02	0.7731	101.5	2.78
		0.10	0.8489	96.1	
		0.50	1.2428	98.0	

根据甜蜜素标准品浓度与两峰的总面积所具有的线性关系, 得到标准曲线, 而其回归方程为  $Y=236.0240X-0.9984$ , 相关系数  $r^2=0.9997$ , 表现出良好的线性关系。以 3 倍基线的噪声面积对应的被测组分的浓度为方法检出限, 得到其检出限(limit of detection, LOD)为 5.0 mg/kg。以 10 倍基线的噪声面积对应的被测组分的浓度为方法定量限, 得到本方法的定量限(limit of quantitation, LOQ)为 15 mg/kg。

#### 2.1.6 加标回收率

选取 3 个品种的瓜子样品, 分别加入浓度水平不同的标准溶液, 对应的浓度分别为 0.02、0.10、0.50 g/kg, 见表 8, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.99%~4.19%。表明本研究建立的瓜子中甜蜜素的提取方法和检测方法的准确度与精密度较好。

#### 2.1.7 重复性试验

重复试验重复测定 6 次, 相对标准偏差为 2.12%, 表明本方法测定瓜子中甜蜜素含量的重复性良好。

## 2.2 气相色谱条件优化

### 2.2.1 气相色谱的选择

本研究涉及到沸点和极性差异较大的甜味剂与防腐剂, 为筛选较好的毛细管色谱柱, 试验采用 3 种不同极性的色谱柱, 分别为 HP-5 (30 m×0.35 mm, 0.25 μm)、DB-wax (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、DB-17 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。将同一浓度的混合标准溶液(100 μg/mL)按上述仪器条件进行测试, 测试图见图 3~5。

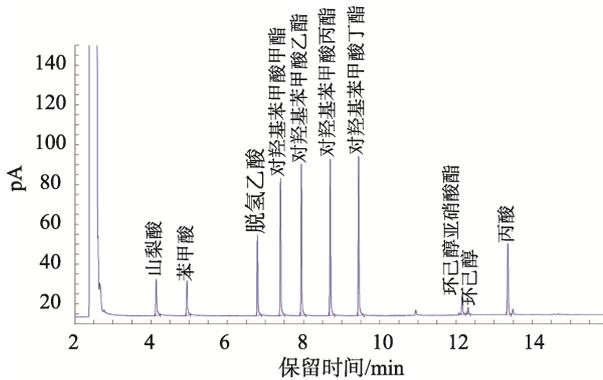


图3 HP-5柱检测9种添加剂色谱图

Fig.3 Chromatogram of 9 kinds of additives detected by HP-5 column

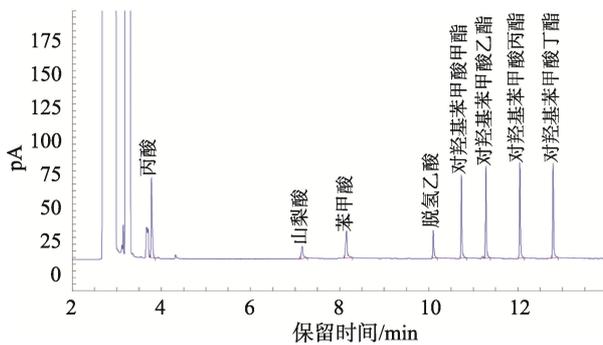


图4 DB-17柱检测9种添加剂色谱图

Fig.4 Chromatogram of 9 kinds of additives detected by DB-17 column

选用的毛细管色谱柱对9种待测目标物有较好的分离效果,但是响应值有明显差异。HP-5柱响应值最高,分离最好,9种待测组分均有出峰,因此本研究选用HP-5石英毛细管柱。

### 2.2.2 色谱柱温箱的温度选择

气相色谱的柱温能影响被测物的出峰速度与分离效果。升高柱温能缩短被测物的保留时间,加快检测速度,同时也减少对色谱柱的污染。但是在升高柱温的同时,色谱柱的分离度也会下降。因此在保证被测物有效分离的情况下,使用较低的柱温,既能保护色谱柱降低柱流失,又能提高色谱柱的稳定性。

由于9种被测物的沸点差异大,采用恒温模式时,难以实现所有物质的完全分离,所以本研究采用程序升温70℃保持3min,升温速率30℃/min升温至190℃保持2min,再以30℃/min升温至250℃保持4min。

### 2.2.3 进样口的温度选择

气相色谱仪进样口端有玻璃衬管,也可称之为进样口的气化室,被测物被送进气化室内,因高温瞬间气化<sup>[19]</sup>,再由载气送进色谱柱进行分离。因此选择一个合适的进样口温度尤为重要<sup>[20]</sup>。在沸点时的对羟基苯甲酸酯类,在200℃时难以完全气化,但气化室的温度与起始温度差距

较大时,会出现被测组分在色谱柱冷凝<sup>[21]</sup>。本研究选择进样口温度为220℃,被测组分完全分离出来。

## 2.3 试验方法的验证

### 2.3.1 方法的回收率和RSD

选取桃酥、面包、月饼和粽子样品,分别添加质量浓度为100 μg/mL的混合标准溶液。本方法的加标回收率为85.9%~108.3%,RSD为2.32%~8.54%。表明本研究建立检测方法的准确度与精密度较好。加标回收的色谱图见图6。

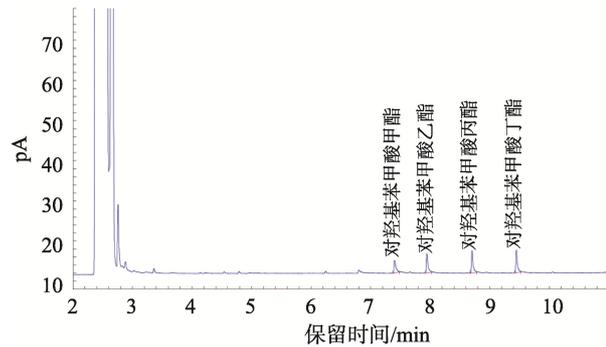


图5 DB-WAX柱检测9种添加剂色谱图

Fig.5 Chromatogram of 9 kinds of additives detected by DB-WAX column

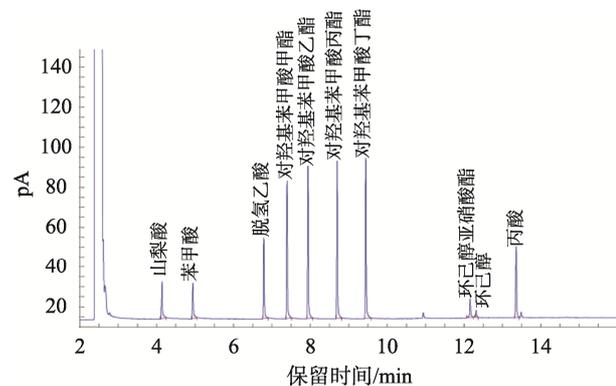


图6 桃酥样品中加入100 μg/mL的混合标准溶液色谱图

Fig.6 Chromatogram of mixed standard solution with 100 μg/mL in peach crisp sample

### 2.3.2 线性范围

在10~500 μg/mL的线性范围内,对1种甜味剂和8种防腐剂标准物质,选取多个浓度点测试,计算各标准物质的线性方程、相关系数。被测组分的回归方程、相关系数及检出限数据见表9。

## 2.4 实际样品的测定

测定在某连锁超市购买的桃酥、月饼、葵花籽、果酱、酱油、醋6种样品添加剂的含量,结果见表10。月饼中检测出丙酸、甜蜜素及苯甲酸,苯甲酸的含量为0.11 mg/kg。GB 2760—2014规定,月饼属于糕点类食品,苯甲酸应不得检出,属于超范围使用。

表 9 被测组分的回归方程、相关系数及 LOD  
Table 9 Regression equation, correlation coefficient and LOD of tested components

被测组分	回归方程	$r^2$	方法检出限/( $\mu\text{g/mL}$ )
丙酸	$Y=10.3451X+10.6562$	0.9998	0.008
山梨酸	$Y=4.3952X-15.4955$	0.9998	0.003
苯甲酸	$Y=4.3840X-1.3450$	0.9996	0.005
甜蜜素	$Y=0.2603X-0.2972$	0.9993	0.003
脱氢乙酸	$Y=0.4658X-1.7594$	0.9996	0.008
对羟基苯甲酸甲酯	$Y=1.1065X+1.7565$	0.9996	0.003
对羟基苯甲酸乙酯	$Y=1.2601X+3.3063$	0.9998	0.003
对羟基苯甲酸丙酯	$Y=1.2020X+2.4679$	0.9996	0.003
对羟基苯甲酸丁酯	$Y=1.2881X-5.4486$	1.0000	0.003

表 10 6 种样品 9 种添加剂的检测结果  
Table 10 Test results of 9 kinds of additives in 6 kinds of samples

检测项目	样品测定值/(mg/kg)					
	桃酥	月饼	酱油	醋	葵花籽	果酱
丙酸	0.98	1.86	0.27	1.07	-	-
山梨酸	-	-	2.28	4.98	-	1.46
苯甲酸	-	0.11	0.24	0.67	-	1.93
甜蜜素	0.32	3.20	-	-	4.04	-
脱氢乙酸	-	-	-	-	-	-
对羟基苯甲酸甲酯	-	-	-	-	-	1.51
对羟基苯甲酸乙酯	-	-	-	-	-	-
对羟基苯甲酸丙酯	-	-	-	-	-	-
对羟基苯甲酸丁酯	-	-	-	-	-	-

注: -表示未检出。

### 3 结论

本研究优化了气相色谱法同时检测常见的 9 种食品添加剂的分析方法中样品前处理技术和色谱条件。该方法检测结果回收率高、精密度较好、快速便捷、操作方便, 简化操作流程, 节约人力物力, 可满足各类食品的检测要求, 能同时监测几种添加剂的使用情况。

#### 参考文献

[1] 申桂英. 国内外食品添加剂产业发展状况[J]. 精细与专用化学品, 2015, 23(9): 1-3.  
SHEN GY. The development trends of food additive industry in domestic and foreign [J]. Fine Spec Chem, 2015, 23(9): 1-3.  
[2] 杨丽君, 伍文虹. 国内外食品添加剂标准体系研究[J]. 标准科学, 2017, (4): 61-66.  
YANG LJ, WU HY. Research on Chinese and foreign standards system of

food additive [J]. Stand Sci, 2017, (4): 61-66.  
[3] 王洁, 刘筠筠. 欧盟与我国食品添加剂相关法规标准的比较研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(9): 3752-3757.  
WANG J, LIU JJ. Comparative research on food additive regulations and standards between European Union and China [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(9): 3752-3757.  
[4] 曾道艳. 高效液相色谱在食品质量检测中的应用[J]. 现代食品, 2019, (9): 173-175.  
ZENG DY. Application of high performance liquid chromatography in food quality testing [J]. Mod Food, 2019, (9): 173-175.  
[5] 刘筠筠, 杨嘉玮. 美国食品添加剂的安全监管及其启示[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(1): 154-159.  
LIU JJ, YANG JW. Legislation and regulations of food additives in the United States and its inspiration [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(1): 154-159.  
[6] 郑威, 王亚立, 刘天, 等. 浅谈我国食品添加剂引发的食品安全问题及其解决对策[J]. 中国调味品, 2018, 43(4): 195-197.

- ZHENG W, WANG YL, LIU T, *et al.* Discussion on food safety problems caused by food additives in China and their countermeasures [J]. *China Cond*, 2018, 43(4): 195–197.
- [7] 张辉, 贾敬敦, 王文月, 等. 国内食品添加剂研究进展及发展趋势[J]. *食品与生物技术学报*, 2016, 35(3): 225–233.
- ZHANG H, JIA JD, WANG WY, *et al.* Current status and future trends of food additives research in China [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2016, 35(3): 225–233.
- [8] 高晓宇. 食品添加剂技术的应用问题及其对策研究[D]. 太原: 太原科技大学, 2014.
- GAO Y. Application problems and countermeasures of food additive technology [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2014.
- [9] 王常柱, 武杰, 高晓宇. 食品添加剂的基本属性、主要功能与三大特征[J]. *中国食品添加剂*, 2015, (10): 154–158.
- WANG CZ, WU J, GAO XY. Basic attributes, functions and characteristics of food additives [J]. *China Food Addit*, 2015, (10): 154–158.
- [10] 杨新泉, 田红玉, 陈兆波, 等. 食品添加剂研究现状及发展趋势[J]. *生物技术进展*, 2011, 1(5): 305–311.
- YANG XQ, TIAN HY, CHEN ZB, *et al.* Current status and development trend of research of food additives [J]. *Current Biotechnol*, 2011, 1(5): 305–311.
- [11] 李玲. 气相色谱技术在食品检测中的应用[J]. *食品安全导刊*, 2018, (6): 66.
- LI L. Application of gas chromatography in food testing [J]. *China Food Saf Magaz*, 2018, (6): 66.
- [12] 佟芳荻, 公绪芳, 伍金华, 等. 超高效液相色谱法同时测定食品中4种防腐剂和5种甜味剂[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(7): 2273–2280.
- TONG FD, GONG XF, WU JH, *et al.* Determination of 4 kind of preservatives and 5 kinds of artificial sweeteners in foods by ultra performance liquid chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(7): 2273–2280.
- [13] 胡贝, 李丽霞, 刘红, 等. HPLC法测定饮料中8种食品添加剂和3种工业染料[J]. *食品工业*, 2019, 40(10): 323–326.
- HU B, LI LX, LIU H, *et al.* Determination of 8 additives and 3 industrial dyes in beverage by high performance liquid chromatography [J]. *Food Ind*, 2019, 40(10): 323–326.
- [14] 秦德萍. 气相色谱法检测食品中的丙酸及其盐类[J]. *包装与食品机械*. 2017, 35(3): 70–72.
- QIN DP. Determination of propionate acid and its salts in food by gas chromatography [J]. *Pack Food Mach*, 2017, 35(3): 70–72.
- [15] 袁河, 陈慧鹏, 夏延斌, 等. 气相色谱法测定槟榔中甜蜜素含量的不确定度评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(1): 215–219.
- YUAN H, CHEN HP, XIA YB, *et al.* Uncertainty evaluation of sodium cyclamate content in *Areca catechu* L. by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(1): 215–219.
- [16] 张宏宏, 纪宏, 刘朋宇, 等. 气相色谱法测定果糕中甜蜜素含量的不确定度评定[J]. *中国食品添加剂*, 2018, (5): 173–176.
- ZHANG HH, JI H, LIU PY, *et al.* The evaluation of uncertainty of sodium cyclamate content in fruit cake by gas chromatography [J]. *China Food Addit*, 2018, (5): 173–176.
- [17] LI J, LIU Y, LIU Q, *et al.* On-cartridge derivatisation using matrix solid phase dispersion for the determination of cyclamate in foods [J]. *Anal Chim Acta*, 2017, 972(7): 46–53.
- [18] YU S, LV F, ZHU B, *et al.* Rapid analysis of cyclamate in foods and beverages by gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD) [J]. *Food Chem*, 2012, 134(4): 2424–2429.
- [19] 胡晓琴. 两种极性毛细管色谱柱测定食品中甜蜜素含量的应用对比[J]. *江苏调味副食品*, 2016, (3): 35–37.
- HU XQ. Comparative study of Rtx-1 and HP-5 capillary column in determination of sodium cyclamate in food [J]. *Jiangsu Condiment Subsidiary Food*, 2016, (3): 35–37.
- [20] 林泽鹏, 林晨, 王李平, 等. 毛细管柱气相色谱法对果蔬汁和调味料种脱氢乙酸及4种对羟基苯甲酸酯的测定[J]. *食品研究与开发*, 2018, 39(14): 144–147.
- LIN ZP, LIN C, WANG LP, *et al.* Determination of dehydroacetic acid and 4 kinds of p-hydrobenzoate in fruit and vegetable juice and seasoning by capillary gas chromatography [J]. *Food Res Dev*, 2018, 39(14): 144–147.
- [21] 陈东洋, 范翔, 张昊, 等. 固相萃取-气相色谱法测定食用油中对羟基苯甲酸酯[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 26(8): 1114–1116.
- CHEN DY, FAN X, ZHANG H, *et al.* Determination of parahydroxybenzoate ester in edible oil by SPE-GC [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(8): 1114–1116.

(责任编辑: 王欣 韩晓红)

## 作者简介



何亚芬, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。

E-mail: 619635776@qq.com