

气相色谱测定食用油中的叔丁基对苯二酚含量

摘要：本文使用岛津气相色谱仪建立了测定食用油中抗氧化剂叔丁基对苯二酚（TBHQ）含量的方法。食用植物油中的叔丁基对苯二酚经 80%乙醇提取、浓缩、定容后，用气相色谱仪检测。结果表明：在 50~250 $\mu\text{g/mL}$ 的范围内，相关系数 r^2 在 0.999 以上。对高、中、低三个不同浓度的加标样品各重复三次进行回收率测定，加标回收率在 78.4~105.6%之间，RSD 在 5.3~12.8%之间，方法的检测限为 0.06 $\mu\text{g/mL}$ 。该方法适用于食用油样品中的 TBHQ 含量测定。

关键词：食用油 叔丁基对苯二酚

油脂是人类膳食基础营养素之一，其质量安全与人类的健康息息相关。油脂化学性质活泼，极易因氧化反应使其酸败，营养物质被破坏甚至产生有害物质影响人体健康。

油脂抗氧化剂是一类能阻止或延缓油脂变质，延长其保质期的物质。叔丁基对苯二酚（TBHQ, CAS No. 1948-33-0）的抗氧化能力强，耐高温、抗菌，遇铁离子不着色，被广泛应用于油脂食品中。虽然TBHQ的安全性已通过了联合国粮农组织和世界卫生组织（FAO/WHO）评价，根据卫生部最新发布的《食品添加剂使用标准》(GB 2760-2011)：TBHQ被允许添加在脂肪、油和乳化脂肪制品中，其最大使用量为200 mg/kg，但是人们对其安全性仍有疑虑。如Kashanian等的研究表明TBHQ能导致DNA损伤并强烈建议停止TBHQ作为食品抗氧化剂的使用，现在欧盟和日本仍不允许食品中含有TBHQ。因此，建立简便、快速、灵敏的油脂中TBHQ的检测方法，对于TBHQ的膳食暴露风险评估来说具有重要意义。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱仪GC-2010 Plus (配FID检测器)

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-5, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ _15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ _25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280 $^{\circ}\text{C}$ （10 min）

载气控制模式：恒线速度

柱流量：1 mL/min

进样口温度：230 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：分流进样

分流比：5:1

进样量：1 μL

FID检测器温度：280 $^{\circ}\text{C}$

空气流量: 400 mL/min

氢气流量: 40 mL/min

尾吹气流量: 30 mL/min

1.3 样品前处理

准确称取试样2.0 g于25 mL比色管中,加入6 mL 80%乙醇溶液,置旋涡混合器上混合10秒,6000 r/min离心3 min。分层后上层液转移到蒸发皿。再用6 mL 80%乙醇溶液重复提取两次,提取液一并加入蒸发皿中。将蒸发皿放在60℃水浴上通风挥发至近干。向蒸发皿中加入CS₂,转移到2 mL刻度离心管中,用CS₂定容到2 mL,上机分析。

2. 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

用二硫化碳配制浓度为50 µg/mL的叔丁基对苯二酚溶液,其色谱图如下所示。

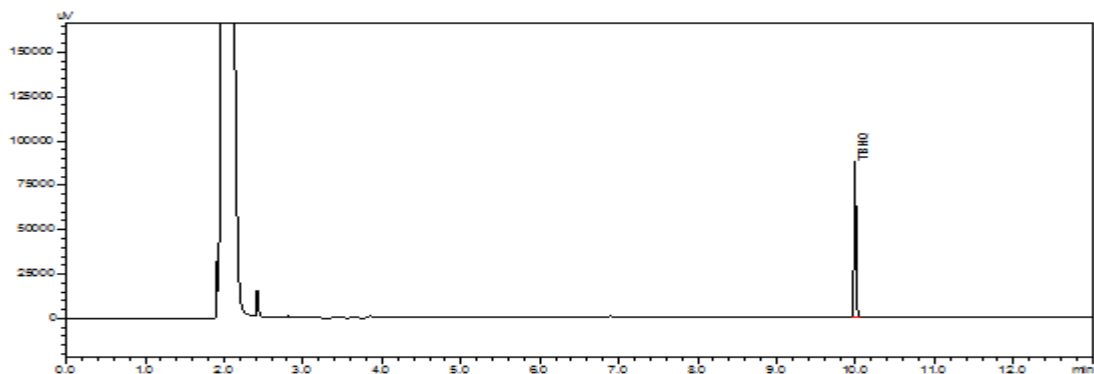


图 1 50 µg/mL 叔丁基对苯二酚色谱图

2.2 标准曲线及检出限

配制浓度分别为50、100、150、200、250 µg/mL TBHQ标准溶液。以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标进行线性拟合。其线性曲线为 $Y = 4035X - 53426$,其相关系数 R^2 为0.9997。根据50 µg/mL标准溶液数据,计算仪器检出限(3倍信噪比计算),检出限为0.06 µg/mL。

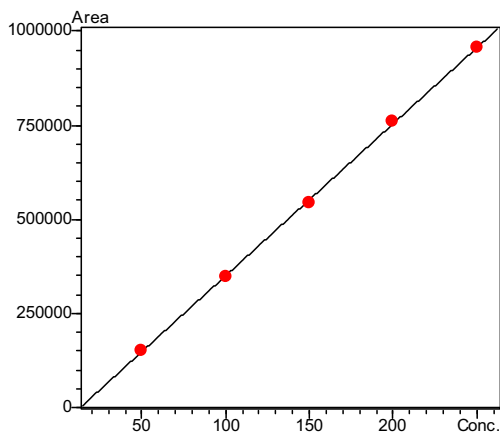


图 2 叔丁基对苯二酚标准曲线

2.3 重复性、回收率试验

选取市售某种食用油进行回收率试验，添加浓度分别为 5, 20 和 100 mg/kg，按照样品前处理方法平行制备 3 份，进样分析，平均回收率及重复性结果见表 1。图 3 和图 4 分别为空白样品及空白样品加标 20 mg/kg 的色谱图。

表 1 TBHQ 重复性及回收率结果

ID	回收率			重复性(RSD, n=3)		
	5 mg/kg	20 mg/kg	100 mg/kg	5 mg/kg	20 mg/kg	100 mg/kg
TBHQ	78.4%	97.3%	105.6%	12.8%	6.8%	5.3%

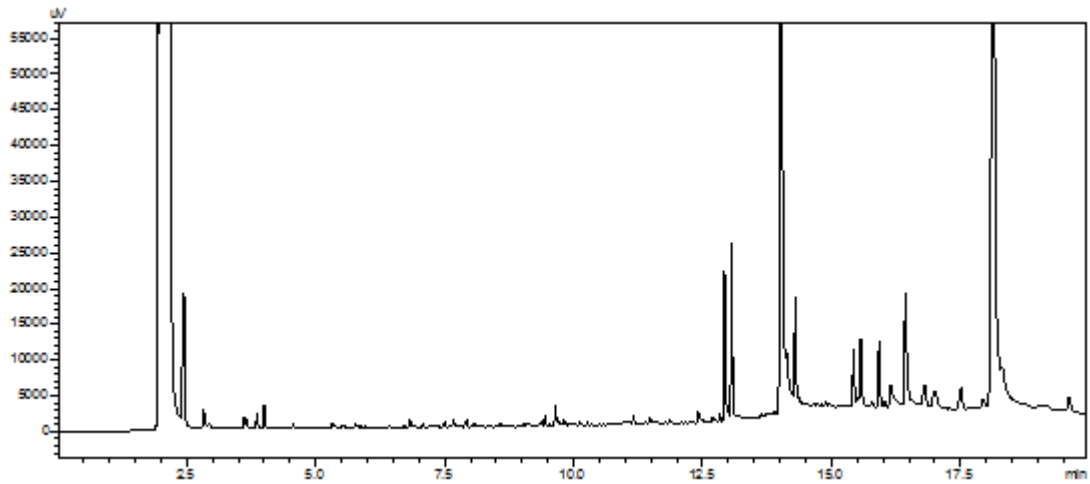


图 3 空白食用油色谱图

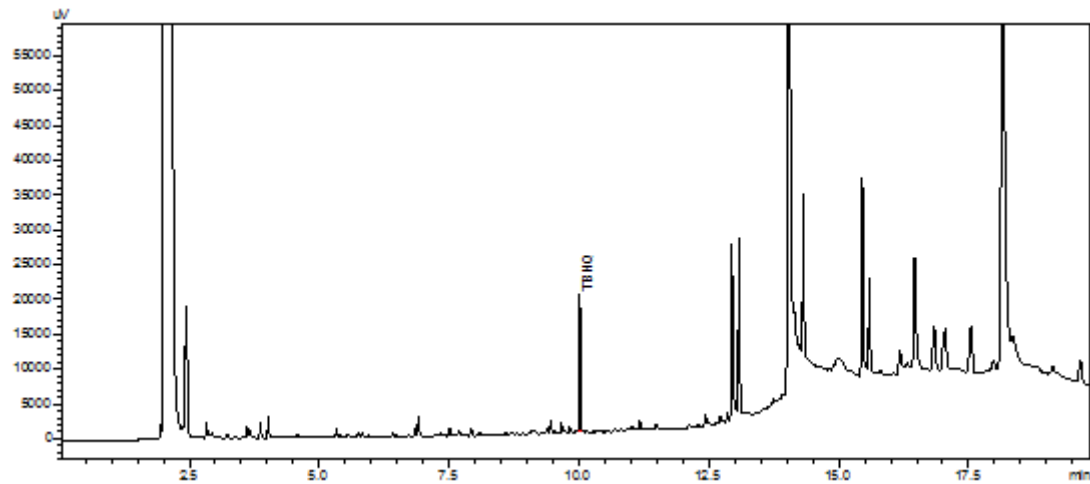


图 4 空白食用油加标 20 mg/kg TBHQ 色谱图

2.4 样品测定结果

选取超市某两品牌食用油，依照前处理方法平行处理 3 次后进样分析，定量结果如表 2 所示，色谱图见图 5 和图 6。

表 2 食用油样品定量结果

No.	含量 (mg/kg)	RSD% (n=3)
1	56.3	4.1
2	51.9	7.9

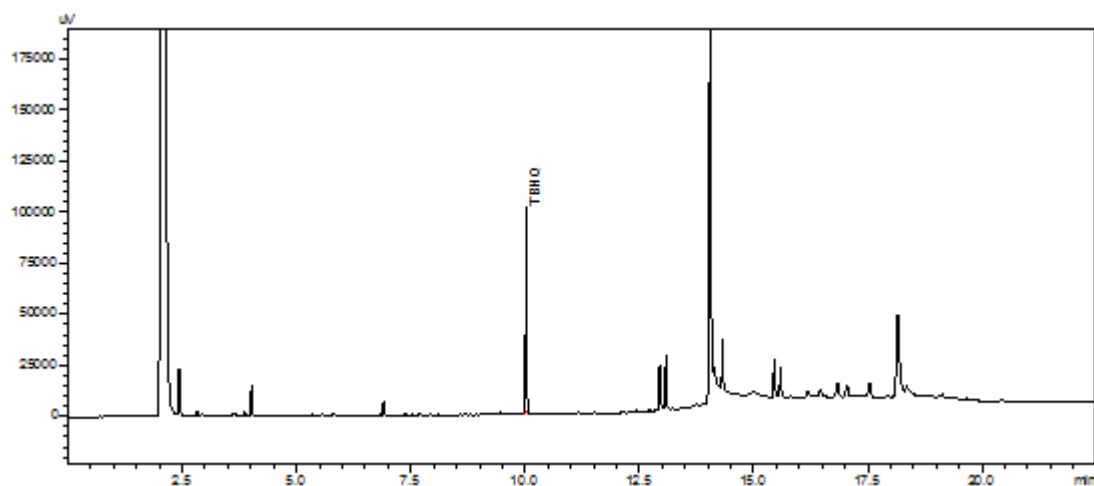


图 5 市售品牌 1 食用油色谱图

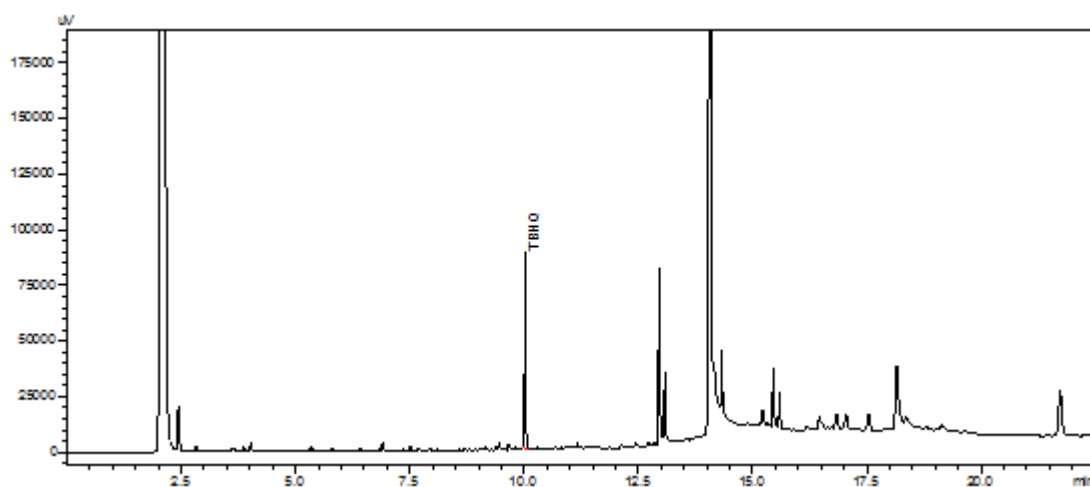


图 6 市售品牌 2 食用油色谱图

3. 结论

采用岛津公司气相色谱仪 GC-2010 Plus,建立了食用油中的抗氧化剂叔丁基对苯二酚 (TBHQ) 的测定方法,方法操作简单,在 50~250 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好,仪器检出限为 0.06 $\mu\text{g/mL}$ (3 倍信噪比计算),加标回收率在 78.4~105.6%之间。本方法可用于食用油中的 TBHQ 分析。