



离子色谱—抑制电导法同时测定 小麦粉及其制品中过氧化苯甲酰与 溴酸钾的方法研究

冯吉, 李忠, 黄琼, 周路明, 潘志明, 陈红
(德阳市产品质量监督检验所, 德阳 618000)

摘要: 目的: 建立测定小麦粉及其制品中的苯甲酸与溴酸钾的离子色谱—抑制电导分析。方法: 固相萃取样中苯甲酸和溴酸盐, 在离子色谱仪上以AS23柱分离后进行电导检测, 外标法定量。由苯甲酸含量可以得到过氧化苯甲酰含量。溴酸钾用水提取后, 依次除去有机物和通过Ag柱。结果: 苯甲酸的线性范围是5~90 $\mu\text{g/mL}$, 相关系数是0.9993, 回收率86.1%~96.5%; 溴酸钾的线性范围是1~50 $\mu\text{g/mL}$, 相关系数是0.9965, 回收率92.2%~103.3%。结论: 此法能满足有关标准中对苯甲酸与溴酸钾的检测要求, 可以用于小麦粉及其制品中违法添加过氧化苯甲酰与溴酸钾的检测。

关键词: 离子色谱; 小麦粉; 小麦制品; 苯甲酸; 溴酸钾; 过氧化苯甲酰

中图分类号: TS 211.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-9989(2011)07-0290-04

Determination of benzoic acid and potassium bromate in wheat flour and flour products by ion chromatography(IC) with suppressed conductivity

FENG Ji, LI Zhong, HUANG Qiong, ZHOU Lu-ming, PAN Zhi-ming, CHEN Hong

(Deyang Products Quality Supervision & Inspection Institute, Deyang 618000)

Abstract: Object: Ion chromatography method for simultaneously determining benzoic acid and potassium bromate in wheat flour and flour products was developed. Methods: Bromate was first extracted from the sample with water and purified by solid phase extraction on a silver column, then determined by ion chromatography. Chromatographic separation was carried out on IonPac AS23 column with ASRS4mm suppressor, and a suppressed conductivity detector was used to the determination. Results: Benzoic acid was linear in the range 5~90 $\mu\text{g/mL}$ and the linear correlation coefficient reached 0.9993. Bromate was linear in the range 1~50 $\mu\text{g/mL}$ and the linear correlation coefficient reached 0.9965. The recoveries at the spiked levels of benzoic acid were 86.1%~96.5%. The recoveries at the spiked levels of bromate were 92.2%~103.3%. Conclusion: The method is reliable, sensitive, high recovery and adapts to the determination of benzoyl peroxide and potassium bromate in wheat flour and flour products.

Key words: ion chromatography; wheat flour; flour products; benzoic acid; potassium bromate; benzoyl peroxide

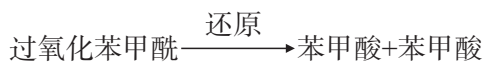
收稿日期: 2010-11-10

作者简介: 冯吉(1979—), 男, 注册质量工程师, 研究方向为食品安全。



谷类食物是中国传统膳食的主体,是人体能量的主要来源。谷类包括米、面、杂粮,主要提供碳水化合物、蛋白质、膳食纤维及B族维生素。人们应保持每天适量的谷类食物摄入,一般成年人每天摄入250~400 g为宜^[1]。谷物是中国居民膳食金字塔的基座,与每个的日常膳食息息相关。小麦是我国最主要的谷类粮食作物之一,年产量居世界第一,而其中大部分的小麦被加工成小麦粉。以小麦粉为原料的制品如:面条、糕点、饼干、膨化食品等,受到广泛的欢迎。

过氧化苯甲酰是食品添加剂之一,功能是面粉处理剂、漂白剂,最大食用量是0.06 g/kg^[2]。过氧化苯甲酰应用于小麦粉制作中已经有60年的历史。过氧化苯甲酰用于增加小麦粉的白度和筋力,兼具防腐防霉的效果,被国内外小麦粉生产企业广泛使用^[3]。但是,过量的过氧化苯甲酰会破坏小麦粉中的维生素,严重影响小麦粉的营养价值,甚至对健康产生危害。过氧化苯甲酰的分解代谢还会影响肝脏的解毒能力,引起维生素缺乏等。由于过氧化苯甲酰的滥用,使其名列产品质量监督抽查规范必测的重要指标之一^[4]。传统的检测方法有鉴别实验(过氧化苯甲酰转化成苯甲酸,利用其特征性熔程定性),硫代硫酸钠滴定分析(利用氧化还原反应,用消耗的硫代硫酸钠推算相应的过氧化苯甲酰,测定的实际是氧化性物质的总量,而不是过氧化苯甲酰)^[5],气相色谱法和高效液相色谱法(都是把过氧化苯甲酰转化成苯甲酸,测定的苯甲酸总量再用0.992的系数折算^[6],没有考虑样品中的本底苯甲酸)等。测定了苯甲酸含量,就可以得出经过适当的氧化还原反应处理过的样品中的过氧化苯甲酰。其中,高效液相色谱法是国家标准方法,此法的检出限0.5 mg/kg。所涉及的主要反应方程式如下:



根据文献报导,主要的还原方法有碘化钾还原、硫代硫酸钠还原、铁粉还原和利用面粉中的酶做催化剂还原^[7-8]。由此可以看出,还原方法基本已经成熟,故本文重点讨论离子色谱测定的问题,不涉及样品处理过程。

自1941年以来,溴酸钾一直被用作面粉增筋剂,在面团发酵、醒发和烘焙过程中作为慢性氧化剂影响面团的结构和流变性,显著改善面制品的烘焙效果,它不仅可以使面包更白,而且可以

使面包更膨松漂亮。直到1992年,世界卫生组织发表了溴酸钾的使用安全审查报告,确认溴酸根是一种氧化性致癌物。近10年来一些发达国家先后颁布了禁用溴酸钾作为面粉改良剂的政令。我国《食品添加剂使用卫生标准》GB2760—1992规定,溴酸钾可用于面包、饼干,最大允许量为50 mg/kg,GB2760—1996规定则修订为将溴酸钾的最大使用量降为30 mg/kg,并在备注中规定“最终食品中不得检出”。2005年6月20日,我国卫生部发布第9号公告,宣布自2005年7月1日起全面禁止使用溴酸钾作为面粉处理剂^[9-10]。

面粉中溴酸盐的分析方法——亚硫酸盐滴定法在美国已经应用了近50年,属经典方法。该法用于完全性的小麦粉,不适合于含氧化/还原性添加剂(过氧化钙、过氧化苯甲酰、Vc等)的小麦粉。国际标准AOAC、AACC标准方法简便易行,不需要昂贵的仪器配置,但此法不适用于我国小麦粉,因为我国小麦粉中普遍使用强氧化物质如过氧化钙和过氧化苯甲酰。此外,乳化剂和酶类也影响溴酸盐的测定。气相色谱-质谱联用法和高效液相色谱法都可以检测溴酸盐,但是均需要柱后衍生化反应,步骤繁琐,很难操作^[11-15]。离子色谱法测定溴酸盐就有较大优势,操作比较方便,结果可靠,也是国家标准的方法,此法的检出限0.5 mg/kg。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器与设备 ICS-1000离子色谱仪、Chr:-meleon工作站:美国DIONEX公司;N-1000旋转蒸发器:上海爱朗仪器公司;漩涡振荡器;超声波清洗器:上海声彦超声波仪器公司;HY-5回旋振荡器:江苏省金坛市医疗仪器厂;AUP-1纯化水机:重庆艾科谱公司;AL-204电子天平:梅特勒托利多仪器公司。

1.1.2 试剂与标准溶液 溴酸钾:优级纯,天津市光复精细化工研究所;过氧化苯甲酰:分析纯,湖北大学化工厂;苯甲酸:分析纯,武汉有机合成化工厂,结构式见图1;甲醇:色谱纯,美国TEDIA公司;碘化钾:分析纯,碳酸钠:优级纯;成都市科龙化工试剂厂;碳酸氢钠:优级纯;天津市科密欧化学试剂有限公司。氮气(N₂纯度大于99.999%);实验用水是经净化的去离子水,电阻率大于18.20 MΩ·cm。

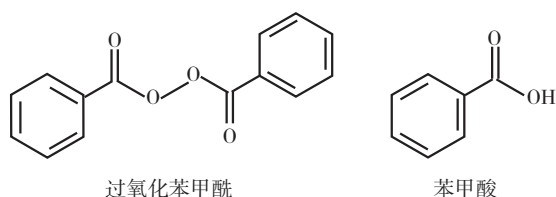


图1 过氧化苯甲酰与苯甲酸的结构式

准确称取 KBrO_3 (相对分子质量167.00, 含量 $\geq 99.9\%$)0.1310 g, 用水溶解并定容至100.00 mL, 配成含 BrO_3^- 1000 $\mu\text{g/mL}$ 标准储备液, 置于棕色瓶中4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存可稳定2个月, 于-20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻备用。临用前, 用水稀释成不同浓度标准工作液。

准确称取0.2360 g苯甲酸钠, 加水溶解并定容至200.00 mL, 配成含苯甲酸1.00 mg/mL标准储备液, 于-20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻备用。临用前, 用水稀释成不同浓度的标准工作液。

把溴酸盐标准工作液与苯甲酸标准工作液混合, 得到混合标准工作液, 此混合标准工作液需现配现用。

1.2 方法

1.2.1 色谱条件 IonPac AS23(2 mm \times 250 mm)分析柱, IonPac AG23保护柱, ASRS 4 mm阴离子抑制器, 电导检测器, 流动相 Na_2CO_3 (4.50 mmol/L)/ NaHCO_3 (0.80 mmol/L), 等度洗脱, 流速1.0 mL/min, 99.999%高纯氮气在线脱气(分压5.0psi), 柱温30.0 $^{\circ}\text{C}$, 电导池温度35.0 $^{\circ}\text{C}$, 进样体积25 μL , 抑制器电流25 mA。

1.2.2 样品处理 分别称取小麦粉与不同种类的小麦粉制品1.00 g置于250 mL具塞三角瓶中, 加入100.00 mL水, 振荡30.0 min后用中性慢速滤纸过滤, 滤液依次通过On-Guard RP柱, On-Guard Ag柱, 过0.22 μm 尼龙水相滤膜后, 供离子色谱分析用。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

2.1.1 淋洗液体系的选择 IonPac AS23分析柱是DIONEX推出的新一代色谱分析柱, 兼容于 OH^- 淋洗液体系和碳酸盐淋洗液体系。在 OH^- 淋洗液体系下, 溴酸根(BrO_3^-)分离情况较好^[16], 但需要同时配置 OH^- 淋洗液自动发生器^[17], 代价较高, 不适应推广。用碳酸盐淋洗液体系, 溴酸根(BrO_3^-)和苯甲酸的分离都较好, 也利于用现有的条件下进行。另外, 苯甲酸离子半径大, 疏水性强, 增加淋洗液浓度或使用选择性强的淋洗液(如 OH^- 淋洗

液体系)效果并不明显。因此, 本文选择碳酸盐淋洗液体系。

在淋洗液中加入适量极性的有机溶剂, 如甲醇, 可以缩短苯甲酸的保留时间并改善峰形的不对称性。甲醇的问题将在样品前处理过程中带人, 稍后讨论。

2.1.2 进样体积的确定 为了减小保留时间, 最好用小的进样体积; 为了提高灵敏度, 最好采用大体积进样。色谱条件的选择确定就是在提高离子间的分离度和缩短各离子的保留时间之间达到平衡, 需要综合考虑。由于 BrO_3^- 的要求是不得检出, 因此着重考虑提高其的灵敏度。分别尝试选用25、50、100、200 μL 的进样体积, 只有在200 μL 条件下, BrO_3^- 的检测灵敏度最高, 保留时间是约7 min, 苯甲酸的保留时间是约13 min。

2.1.3 淋洗液流速的确定 增加流速可以缩短保留时间, 但必须牺牲成分间的分离度。保留时间在15 min之内都能被接受, 所以就不片面追求短的保留时间, 牺牲效率, 提高质量。经过实验比较, 0.5、1.0、1.5、2.0 mL/min的流速下各组分的保留时间和分离效果, 综合考虑优缺点, 选择1.0 mL/min是最合适的。

2.2 方法的线性范围和检出限

根据检测结果, 以峰面积为横坐标, 对应浓度为纵坐标做图, 得到线性方程。苯甲酸以3倍信噪比(S/N)为方法的检出限; BrO_3^- 的出峰处基线较高, 有杂峰干扰, 不能按照信噪比的方法计算检出限, 而是按照通用的办法, 观察实测样品的最小检出限来确定。结果见表1。

表1 方法的线性范围与检出限

项目	线性范围/ ($\mu\text{g/mL}$)	线性方程	R^2	检出限/ (mg/kg)
苯甲酸	5~90	$y = 1.0680x - 0.0212$	0.9993	0.5
溴酸钾	1~50	$y = 3.8034x + 0.0016$	0.9965	0.5

2.3 方法的回收率和精密度

采用样品中添加不同浓度的混合标准溶液, 再通过检测计算其浓度的办法计算方法的回收率, 所有各浓度的同一成份的保留时间进行保留时间的相对标准偏差(RSD)计算。再保持同一样品, 连续10次进样, 计算其峰面积的相对标准偏差(RSD)。具体结果见表2。

2.4 样品测定

用面粉、月饼、面包和面粉加标准工作液(苯甲酸10.0 mg/kg, 溴酸钾10.0 mg/kg)分别用此方法进行



表2 方法的回收率和精密度 %

项目	回收率	峰面积的RSD	不同浓度保留时间的RSD
苯甲酸	86.1~96.5	3.5648	0.0483
溴酸钾	92.2~103.3	3.4444	0.3865

样品处理,测定其溴酸钾和苯甲酸的含量,其结果如表3。

表3 样品测定情况 mg/kg

项目	苯甲酸含量	溴酸钾含量
面粉	未检出	0.3
月饼	51.2	未检出
面包	未检出	0.4
面粉加标	9.4	10.1

3 结论

要在离子色谱上实现同时测定过氧化苯甲酰和溴酸钾,实际上就是通过氧化还原反应把样品中的过氧化苯甲酰转化成苯甲酸,如果有关文献报导准确,样品处理过程中可以避免给后续的测试带来干扰。同时测定苯甲酸和溴酸钾,就是同时测定了过氧化苯甲酰和溴酸钾。本文建立的小麦粉及其制品中同时测定苯甲酸和溴酸钾的离子色谱测定方法,具有操作简便、快速、结果准确的特点,其检出限与国家标准相同,线性范围较大,可以用于小麦粉及制品的实际检验工作中,可以作为现有国家标准方法的补充。

参考文献:

- [1] 中国营养学会.中国居民膳食指南(第一版). [M]. 北京:2008
- [2] GB 2760 食品添加剂使用卫生标准[S]
- [3] 刘忠民.粮油检验(第一版) [M]. 成都:电子科技大学出版社,

2003:126-135

- [4] CCGF 101.2产品质量监督抽查实施规范小麦粉[S]
- [5] 李浪.小麦面粉品质改良与检测技术(第一版) [M]. 北京:化学工业出版社, 2008
- [6] GB/T 22325小麦粉中过氧化苯甲酰的测定高效液相色谱法[S]
- [7] 宋旭岩,曾名勇,姜秀芬.面粉中过氧化苯甲酰的液相色谱测定法[J]. 职业与健康, 2008, (11)
- [8] 李尧,龚珊,刘旭.离子色谱法测定小麦粉中溴酸钾和过氧化苯甲酰[J]. 粮食与饲料工业, 2009, (12)
- [9] 牟世芬,梁立娜.离子色谱的最新进展和几个热点应用[J]. 现代科学仪器, 2006, (1):36-39
- [10] Kurokawa Y, Maekawa A. Carcinogenicity of Potassium Bromate Administered Orally to F334 Rats[J]. Journal of the National Cancer Institute, 1983, 71:965-972
- [11] 郭晨阳,马建明,龚文杰,等.离子色谱法测定面粉制品中溴酸盐残留研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(9):1784-1785
- [12] 颜金良,颜勇卿,王立,等.离子色谱法测定面包中溴酸盐含量的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(4):425-426
- [13] 宁啸骏,张燕琴.离子色谱法测定面粉及面粉制品中溴酸盐[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44(8):751-753
- [14] 邹月利,赵李霞.离子色谱法测定面粉及面制品中溴酸盐含量[J]. 生命科学仪器, 2006, 4(2):37-39
- [15] 徐霞,应兴华,段彬伍.离子色谱法(抑制电导)测定面粉中溴酸盐的含量[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(1):177-179
- [16] 刘军,吴凌涛,舒永红,等.抑制电导检测-离子色谱法测定面粉中的溴酸盐[J]. 分析测试学报, 2005, 24(6):99-101
- [17] 曾爱民,饶珊.淋洗液发生器离子色谱测定面粉制品中的溴酸根[J]. 现代食品科技, 2005, 24(6):123-124

本刊启事

食品科技网站(<http://www.e-foodtech.net/>)投稿功能已经开通,2010年10月1日起邮箱不再执行收稿工作,邮箱自动回复将提示您登录投稿平台,请各位作者注意邮箱的自动回复。投稿流程可以登录食品科技博客(<http://blog.sina.com.cn/shipinkj>)参考。审稿期仍为两个月,您可以通过您的稿件编号等信息在平台进行稿件进度及结果的查阅。

如果您的稿件录用后(一定是确定已录用的稿件,如果您的稿件在录用之前需要修改,请您用您的稿件编号登录,在平台上投送修改稿)编辑需要您修改或补充资料,请您将补充的资料或是修改稿件发送至原收稿邮箱。另外我刊没有启用中国知网的采编平台,请您不要到知网投稿,以免耽误您稿件的审阅。某些代发论文网站与我社均毫无联系,请您注意以免上当受骗。