

油炸小食品中酚类抗氧化剂的高效液相色谱法测定

申世刚¹, 徐瑞锋², 董文静¹, 周建科¹

1(河北大学化学与环境科学学院, 河北省分析科学技术重点实验室, 河北 保定, 071002)

2(中国计量科学研究院, 北京, 100013)

摘 要 采用反相高效液相色谱法测定油炸小食品中 BHA、4HR、BHT、2,2-二甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(2246)的含量。采用 V(甲醇):V(二氯甲烷)=9:1 作提取剂, ODS-2HYPERASIL(250mm×4.6mm, 5μm)色谱柱, 体积分数 80% 的甲醇作流动相进行分离。结果表明: 浓度在 2.0~40μg/mL, 4 种物质均呈线性关系, 相关系数为 0.998 3~0.999 1, 标准偏差为 1.14%~5.90%, 平均回收率均在 80% 以上, 检出限 2μg/g。因此, 该方法可用于油炸食品中酚类抗氧化剂的测定。

关键词 高效液相色谱法, 油炸小食品, 酚类抗氧化剂

食品在贮存过程中, 由于受空气中氧的氧化作用, 容易引起变味、变色, 特别是含油脂的食品, 如方便面、饼干等。为了防止食品变质变味, 常使用抗氧化剂。丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基对甲酚(BHT)、4-己基间苯二酚(4HR)是国家允许但限量使用的食品抗氧化剂^[1], 2246 全称 2,2-二甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)^[2]是工业抗氧化剂, 价格便宜。这几种都属于酚类抗氧化剂, 是环境雌激素的一类, 具有弱雌激素样效应, 可通过食物链富集, 超标或滥用对人体危害很大^[3,4], 2246 也有可能被用于食品生产中。因此, 准确监测食品中酚类抗氧化剂的情况十分必要。

此类化合物的测定主要采用色谱法^[5~7], GB/T5009.30—2003^[8]发布了食品中 BHA、BHT 的检测方法, 有气相色谱、薄层色谱和比色法, 不包括高效液相色谱法且只涉及 BHA 和 BHT 的分离测定。本文考察了反相高效液相色谱法测定油炸小食品中 BHA、4HR、BHT、2246 四种抗氧化剂的可行性, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津 LC-6A 高效液相色谱仪, SPD-6AV 紫外检测器, N-2000 双通道色谱工作站(浙江大学智能信息工程研究所), SZ-97 自动三重纯水蒸馏器(上海亚荣生化仪器厂)。

BHA、4HR、BHT(Acros 公司、瑞典), 2246(南

京米兰化工有限公司), 甲醇、二氯甲烷均为色谱纯(科密欧公司, 天津), 冰醋酸为分析纯。样品购自超市。

标准溶液: 以甲醇为溶剂, 配制浓度为 1.0 mg/mL 的标准品储备液, 4℃ 冰箱存放。移取标准储备液逐级稀释, 配制成一系列浓度的工作溶液。

1.2 样品处理

准确称取研碎的样品 1.0g 于 50mL 具塞锥形瓶中, 用 10.0mL V(甲醇):V(二氯甲烷)=9:1 溶液萃取, 连续振摇 5 min, 过滤至 25.0 mL 容量瓶中, 用 8.0、5.0mL 萃取剂洗涤 2 次, 洗涤液倒入漏斗中, 至液体全部流下, 再用滴管润洗滤纸边沿, 挤压, 定容至 25.0 mL。移液管移取 5.0mL 至 5.0mL 具塞刻度管中, 50℃ 氮吹浓缩至 0.2mL, 进样分析。

1.3 色谱条件

色谱柱: ODS-2HYPERASIL(250mm×4.6mm, 5μm), 流动相为: V(甲醇):V(水)=8:2 溶液, 流速 1.0mL/min。检测波长 280nm, 进样量 20 μL。

2 结果与讨论

2.1 分离和检测条件

采用反相 C₁₈ 柱对 4 种物质进行分离, 在等度洗脱条件下, 实验了不同配比的甲醇水作流动相, 当甲醇含量为 80% 时, BHA、4HR、BHT、2246 能很好分离, 标准谱图见图 1。样品加标谱图见图 2。经紫外波段扫描选择检测波长 280nm 时, 对这 4 种化合物的吸收最好, 干扰也最小。

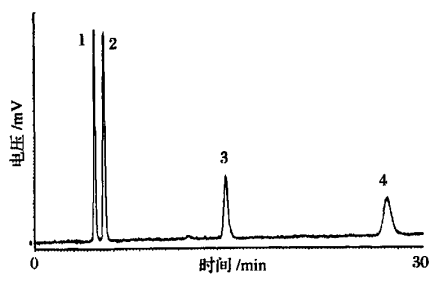
2.2 萃取溶剂的选择

实验了纯甲醇和不同配比的甲醇和二氯甲烷做萃取剂, 当 V(甲醇):V(二氯甲烷)=9:1 的混合溶

第一作者: 博士, 教授。

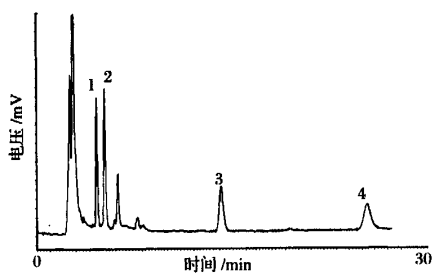
* 国家计量基准(化学部分)资源共享平台建设(2005DKA10800)

收稿日期: 2008-01-25, 修改日期: 2008-05-14



1,BHA 2, 4 HR 3,BHT 4, 2246

图1 标准组分色谱图



1-BHA; 2- 4 HR; 3-BHT; 4-2246

图2 干脆面加标色谱图

剂作萃取剂时,BHA、4HR、BHT 和 2246 的回收率都能达到 80% 以上。另外,选用醇类和醇类为主的提取剂,油脂类化合物不易萃取出来,减少了此类化合物的干扰,简化了样品处理步骤。

2.3 线性方程和相关系数

移取储备液 10.0、50.0、100.0、500.0、1000.0 μ L 于 10.0mL 容量瓶中,用甲醇定容,配制浓度分别为 1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 μ g/mL 工作溶液在所选用的色谱条件下,以峰面积对质量浓度绘制工作曲线,4 种物质的线性方程、相关系数,检出限见表 1。

表1 线性方程

组分	线性方程	相关系数	检出限 / μ g \cdot g $^{-1}$
BHA	$Y=5\,759.25X+15\,301.28$	0.999 1	1.0
4HR	$Y=6\,211.49X+19\,746.17$	0.998 6	1.0
BHT	$Y=4\,215.41X+6\,037.35$	0.999 0	2.0
2246	$Y=5\,473.61X-6\,228.55$	0.998 3	2.0

2.4 回收率和精密度

称取 1.0g 样品,加入适量标样,按 1.2 所述方法处理,对 5 种油炸小食品进行测定,各物质平行测定 6 次,得平均回收率和标准偏差见表 2。

表2 平均回收率及 RSD

样 品	组分	原含量 ¹⁾ / μ g \cdot g $^{-1}$	加标量 / μ g \cdot g $^{-1}$	测得量 / μ g \cdot g $^{-1}$	回收率 /%	标准偏差 /%
怪味豆	BHA	ND	40.0	37.95	94.87	5.40
	4HR	ND	40.0	42.75	106.80	4.02
	BHT	ND	40.0	34.44	86.10	5.90
	2246	ND	40.0	36.24	90.60	2.20
干脆面	BHA	ND	40.0	38.62	96.56	2.59
	4HR	ND	40.0	40.34	100.85	4.07
	BHT	ND	40.0	34.20	85.49	4.34
	2246	ND	40.0	37.26	93.16	2.20
玉米酥	BHA	ND	40.0	34.71	86.77	1.14
	4HR	ND	40.0	39.26	98.16	5.80
	BHT	ND	40.0	32.12	80.30	3.23
	2246	ND	40.0	35.78	89.45	1.89
虾 条	BHA	ND	40.0	35.71	89.29	2.32
	4HR	ND	40.0	41.66	104.14	3.78
	BHT	ND	40.0	32.59	81.45	1.64
	2246	ND	40.0	37.10	92.75	4.20
精灵角	BHA	ND	40.0	38.60	96.50	1.16
	4HR	ND	40.0	42.65	106.61	2.56
	BHT	ND	40.0	32.95	82.38	2.19
	2246	ND	40.0	37.83	94.56	3.82

注:1)ND,未检出。

2.5 样品测定

在此色谱条件下,另一种常用的抗氧化剂特丁基对苯二酚(TBHQ)在 BHA 前出峰(见图 2),5 种小食品均含 TBHQ,不影响 4 种物质的分离。按上述方法对样品进行测定,结果这 4 种酚类抗氧化剂均未检出。

参 考 文 献

- 1 王克利,李明元. 食品抗氧化剂及其分析技术[J]. 口岸卫生控制,2002,7(6):27~40
- 2 周建科,张前莉,韩 康. 油炸食品中两种酚类抗氧化剂的反相高效液相色谱法测定[J]. 食品研究与开发,2006,127(6):166~168
- 3 赵泽文,常 青,梁志清. 环境雌激素对健康的影响[J]. 中国临床康复,2004,8(9):1724~1725
- 4 孙立伟,曲莹莹. 酚类化合物对不同组织细胞 DNA 损伤的研究[J]. 环境化学,2003,22(4):390~394
- 5 李兴根,韩芷玲. 毛细管气相色谱法测定食品中的酚类抗氧化剂[J]. 粮油食品科技,2006,2(14):55~56
- 6 岳振峰,蓝 芳,谢丽琪. 气相色谱-质谱法测定 XO 酱中 BHA,BHT 和 TBHQ[J]. 中国粮油学报,2004,19(5):83~85
- 7 胡晓钟,于建新,钱浩明. 油脂中九种抗氧化剂的反相高效液相色谱法分离和测定[J]. 分析科学学报,2000,16(1):23~26
- 8 GB /T5009,30-2003. 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]

Determination of Four Phenolic Antioxidants in Fried Snack by HPLC

Shen Shigang¹, Xu Ruifeng², Dong Wenjing¹, Zhou Jianke¹

1(College of Chemistry and Environmental Science Hebei University, Hebei Province Key Laboratory of Analytical Science and Technology, Baoding, 071002, China)

2(National Institute of Metrology P. R. China, Beijing 100013, China)

ABSTRACT BHA, 4HR, BHT, 2246 content in small fried food was determined by Reverse Phase High Performance Liquid Chromatography. The methanol—methylene dichloride(9 : 1 volume ratio) was used to extract BHA, 4HR, BHT and 2 246 from small fried food , using ODS—2HYPERASIL(250mm×4. 6mm, 5μm) Column, 80% methanol was used as the mobile phase. The linear range were 2. 0~40μg/mL, The correlation coefficient was between 0. 998 3~0. 999 1, the average recoveries were all above 80%, and the relative standard deviations were 1. 14%~5. 90%, the detection limite was 2μg/g. This method can determine the four antioxidants in small fried food.

Key words high performance liquid chromatography, small fried food, phenolic antioxidants

信
息
窗

仪器信息网人才频道全面改版

人才频道自2004年10月开通以来,随着仪器信息网日均浏览量、注册仪器厂商、个人注册会员的持续快速增长,逐渐发展成为行业优秀的专业招聘平台。

为了给广大招聘单位和专业人才提供更周到完善的服务,栏目近期进行了全面改版,新版已于2008年6月20日正式上线。新版增加了如下功能:

(1)求职者上传英文简历功能;(2)求职者上传照片功能;(3)求职者上传简历时可以填写期望工作地区;(4)求职者上传简历时可以同时填写3个求职意向;(5)招聘单位发布的招聘信息可以在第一时间由系统自动匹配给求职意向相关的求职者;(6)栏目首页的“名企专区”为招聘单位提供了更醒目的黄金广告位,垂询热线:010-51654077-8014。

更多新增功能敬请关注“人才频道”(http://www.instrument.com.cn/job)。仪器信息网“人才频道”将一如既往地保持其“专业针对性强”、“人才库质量高”等特点,为仪器及分析测试行业专业人员和用人单位搭建沟通的桥梁。

企
业
新
闻

“上海食尚秀”亮相CFE2008

3年来,CFE凭借着其专业性和权威性,一直是面向专业观众开放的展会,博得了行业内外专业人士的好评。首次登陆上海的2008'中国国际调味品及食品配料博览会,在延续3年消费者开放日的基础上,将展览活动与消费者活动结合,除能在消费者开放日当天品尝并购买到喜欢的调味品外,主办方为不同类型的消费者设计了内容丰富、形式多样的主题活动。借助活动的平台一方面增进了消费者和厂家的交流互动,让消费者更全面更直接的了解调味品;另一方面厂家也利用这难得机会向消费者展示自己的企业形象和新品。

“上海食尚秀”包括:健康美食——太太们的美食厨房。在现场美食专家为消费者示范各种产品的使用的同时,也教观众怎么做才好吃,介绍里面的营养价值,和消费者进行互动体验。上海味道——体验不一样的味道。上海菜有着自己的特色,来上海当然要尝尝具有上海特色的菜。现场厂家将结合自身的产品挑选上海菜肴进行烹调,邀请观众品尝、评价。另外还邀请美食家结合菜的渊源,为观众上一堂生动的美食历史课。宝宝健康——宝宝和妈妈的健康乐园宝宝和孕妇吃东西有很多禁忌,对食物的健康也有很高的要求。所以对调味品的要求也很高,食物不光健康还不够还需要营养。现场将邀请这方面的专家讲解食物健康营养方面的知识。懒汉厨房——做菜其实也很简单。怎样用更方便的方法做出好吃的菜?随着白领生活的忙碌,越来越多的人没有功夫做菜,快速复合调味品成为一。现场不仅仅教观众怎样正确使用这些调味品,还能学到不少菜谱。围裙丈夫——新厨房时代。谁说厨房是女人的专属地盘,“围裙丈夫”就是为男同胞们提供一展厨艺的机会。通过网络投票将胜出的男选手们请到活动现场,由女同胞制定一款菜并使用几种调味品来现场烹调。

2008年11月9日下午至10日上午,来上海光大参加属于你的美食之旅,具体活动详情请及时关注 www.chiancondiment.com。