

# 高效液相色谱法测定食品中脱氢乙酸含量的研究

王若燕,王立媛

(绍兴市疾病预防控制中心,浙江 312000)

**摘 要:**选用 Diamonsil-C<sub>18</sub>柱;检测波长:紫外 290 nm;流动相:甲醇/乙酸铵缓冲溶液(0.02 mol/L,含 0.3% 三乙胺,用 1+1 氨水调 pH 至 6.9)=12/88。样品经水萃取,过滤后直接进样分析。方法的相关性好( $r>0.9995$ ),样品的加标回收率为 92.0~96.5%,检出限 0.02 mg/kg,相对标准偏差为 2.0~3.3%。与气相色谱法作对比测定的结果表明,该方法的准确度高,适用性好。该方法线性范围广,测定结果准确,操作简便,对多种样品适应性好,结果令人满意。

**关键词:**高效液相色谱法;脱氢乙酸;食品

中图分类号:O658

文献标识号:A

文章编号:1671-8798(2003)S0-0097-03

脱氢乙酸对霉菌、酵母菌和致病菌都有抑制作用,国家允许在腐乳、什锦酱菜、原汁桔浆中作为防腐剂使用。最大允许使用量为 0.30 g/kg。目前检测脱氢乙酸的国家标准方法为气相色谱法,气相色谱法检测脱氢乙酸必须经过有机溶剂萃取,操作较麻烦。作者采用超声萃取(液体样品直接稀释),过滤后直接进高效液相色谱仪测定,取得满意结果,克服了气相色谱法前处理较麻烦的缺点。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

SY5000 高效液相色谱仪(北京分析仪器公司),UV-100 紫外检测器。甲醇(HPLC)专用;乙酸铵(AR);三乙胺(AR);脱氢乙酸标准储备液(1 mg/mL):称取 0.100 0 g 脱氢乙酸,加 4 g/L 的氢氧化钠溶液 6 mL 溶解后,加水至 100 mL;Carrz 试剂 I:150 g/L 铁氰化钾( $K_4[Fe_2(CN)_6] \cdot 3H_2O$ )溶液;Carrz 试剂 II:300 g/L 硫酸锌( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )溶液;乙酸溶液(1+1);氨水(1+1)。

### 1.2 色谱条件

DiamonsilC<sub>18</sub>柱(200 mm×4.6 mm,5 μm);检测波长:290 nm;流动相:甲醇/乙酸铵缓冲溶液(0.02 mol/L,含 0.3% 三乙胺,用 1+1 氨水调 pH 至 6.9)=(12/88);流速:1.0 mL/min。

### 1.3 标准曲线

吸取 0.020~1.5 mg 标准储备溶液于 10 mL 的容量瓶中,加水稀释至刻度(相当于 0.002~0.150 mg/mL),过 0.45 μm 滤膜,取 10 μL 注入色谱仪,测定峰面积,以峰面积对浓度作曲线。

### 1.4 样品测定

固体样品取 10 g 于 100 mL 容量瓶中,加入约 60 mL 水,于超声发生器中提取 15 min,取出(液体样品直接稀释),边摇边加入 Carrz 试剂 I 和 Carrz 试剂 II 各 1 mL,加水至刻度,混匀。放置 30 min,过滤,取滤液过 0.45 μm 滤膜,取 10 μL 注入色谱仪分离测定。与标准比较,根据保留时间定性,根据峰面积定量。

收稿日期:2003-10-10

作者简介:王若燕(1965—),女,浙江绍兴人,主要从事分析检测与方法研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测波长的选择

取脱氢乙酸浓度为 0.02 mg/mL 的溶液,在 190–400 nm 波长范围内扫描,结果显示脱氢乙酸在 230 nm 波长处有强吸收,在 290 nm 波长处有次强吸收。因为三乙胺在 230 nm 处也有强吸收,对测定有干扰,故选择检测波长为 290 nm。

### 2.2 流动相的选择

试验了 0.03 mol/L 的乙酸钠–乙酸缓冲液/甲醇及 0.02 mol/L 乙酸铵缓冲液/甲醇流动相组合。实验结果表明,0.02 mol/L 乙酸铵缓冲液/甲醇 = (88/12) 时,脱氢乙酸能与腐乳中的杂峰完全分离且峰形较好,但有拖尾,在加入 0.3% 的三乙胺后即可改善(见图 1,图 2)。

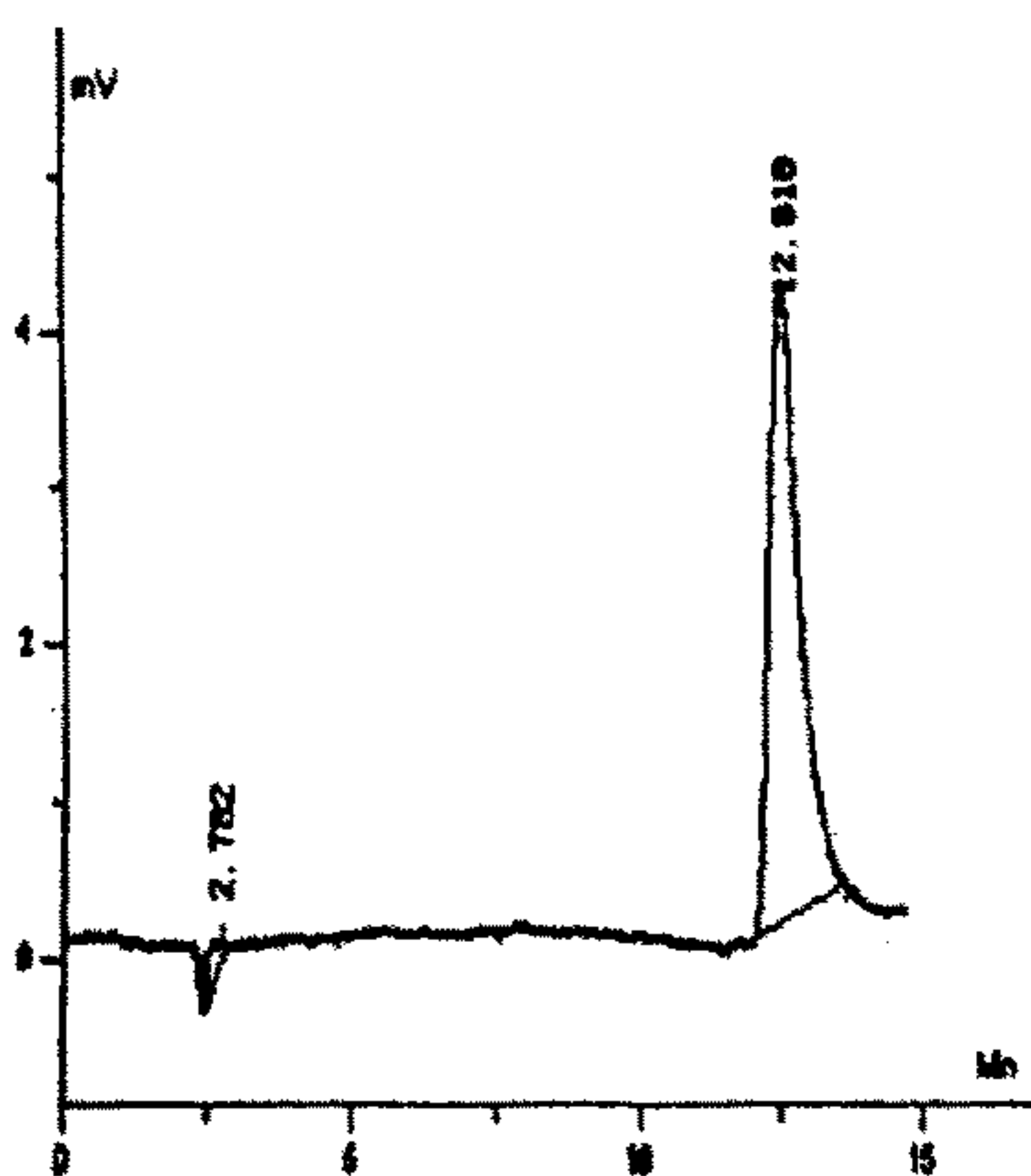


图 1 脱氢乙酸标准色谱图

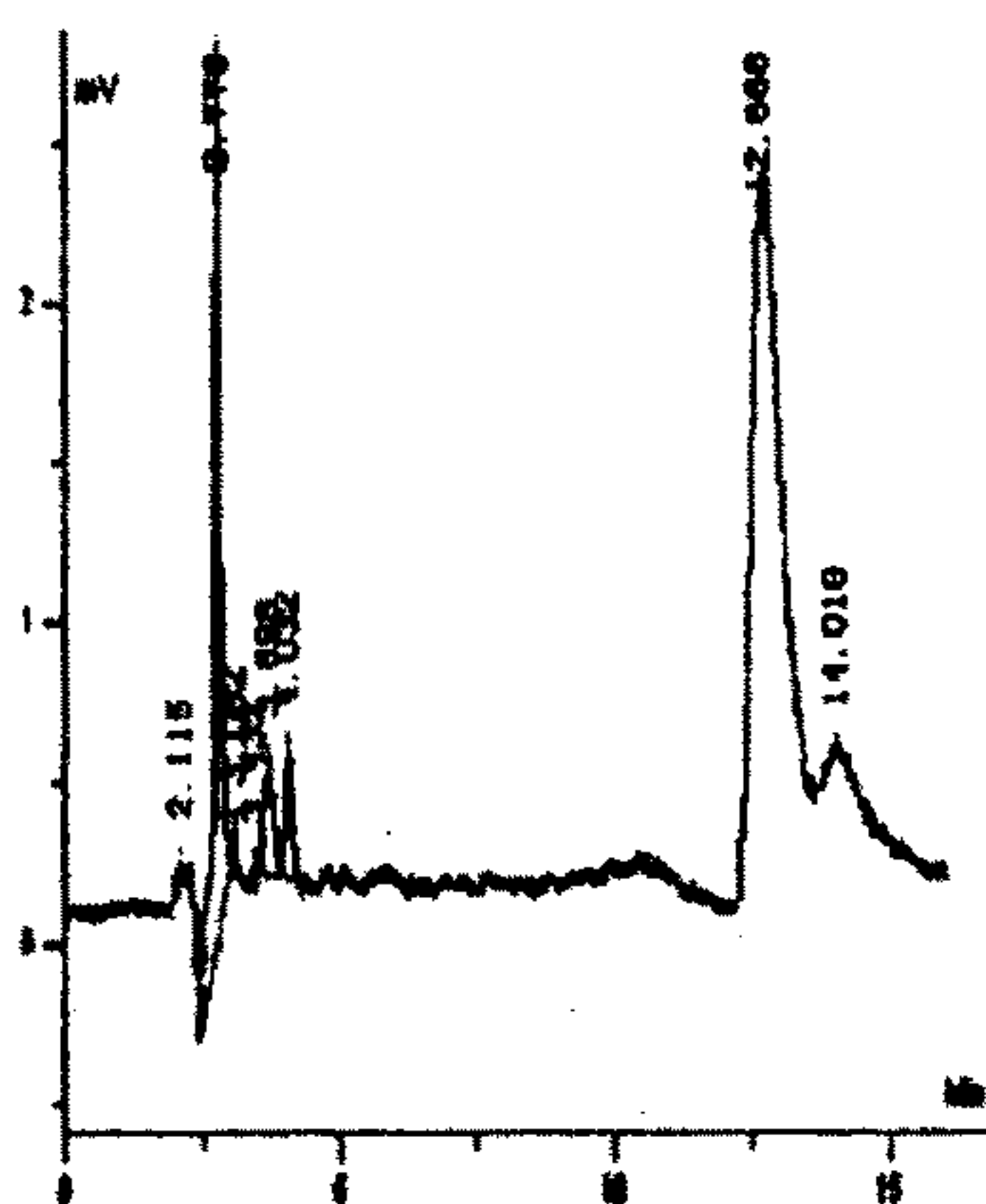


图 2 腐乳样品色谱图

### 2.3 流动相 pH 值的选择

试验了 pH 值在 3~7 范围的流动相,发现流动相 pH 值越小,脱氢乙酸的峰形越差,当流动相的 pH 值小于 4 时,甚至不出峰。而较高的 pH 值对出峰有好处,考虑到色谱柱的 pH 值适用范围,为此选择流动相的 pH 值为 6.9。

### 2.4 干扰试验

经紫外扫描,苯甲酸和山梨酸在 290 nm 处几乎无吸收,在样品中按 1.0 g/kg 加入苯甲酸和山梨酸,按法测定,结果显示对脱氢乙酸无干扰。

### 2.5 标准曲线与检测限

在本试验条件下,脱氢乙酸标准工作液在 2~1500  $\mu\text{g}/\text{ml}$  范围内与响应值峰面积有良好的线性关系,线性方程  $y = 7870522x - 12993$ ,相关系数  $r = 0.9997$ 。根据三倍噪音为最低响应值,脱氢乙酸的最低检出量为 2  $\mu\text{g}$ 。取样量为 10 g 时,检出浓度为 0.02 mg/kg。

### 2.6 方法的回收率及精密度实验

以空白腐乳样品为本底,在样品中添加不同浓度的脱氢乙酸标准,按法测定,测定方法的加标回收率及精密度(每个样品平行测定 6 次),结果见表 1。

表 1 腐乳的加标回收率及精密度

添加水平 (g/kg)	回 收 率 (%)						平均	RSD %
	1	2	3	4	5	6		
0.10	92.0	102.0	96.5	96.0	97.2	95.5	96.5	3.3
0.30	98.0	96.5	95.3	97.2	92.5	96.0	95.9	2.0
0.50	93.2	90.5	88.9	94.3	92.4	93.0	92.0	2.2

## 2.7 方法的适用性检测

检测了不同品牌的腐乳、酱油、什锦酱菜样品共 11 份,其中 9 份为未检测,有 2 份检测有脱氢乙酸,浓度分别为 0.04 g/kg 和 0.05 g/kg。与国标法气相色谱法结果一致。

### 参考文献:

- [1] 杨惠芬等主编. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京:中国标准出版社,1997:361-362.
- [2] 陈启荣主编. 食品添加剂化学[Z]. 杭州市食品工业协会 杭州市食品研究所 联合出版,1990:136-138.

## Study of determination of dehydroacetic acid in food with HPLC

WANG Ruo-yan, WANG Li-yuan

(Shaoxing center for disease prevention and control, Shaoxing, 312000, China)

**Abstract:** A new method for detecting dehydroacetic acid is reported. After extraction, filtration, the sample is injected in a Diamonsil C<sub>18</sub>HPLC column and separated well. The mobile phase is mixture of methanol and ammonium acetate(12:88, pH = 6.9). UV detector is applied with 290 nm. The average recovery was 92.0% ~ 96.5%, with RSD of 2.0 ~ 3.3% (n = 6), The minimum detecting limit is 0.02 µg/g. The method is simple, accurate and reliable.

**Key words:** HPLC; dehydroacetic acid; food

(上接第 86 页)

## Simultaneous detection of seven sex hormone in cosmetic essence by HPLC

HUANG Bai-fen<sup>1</sup>, LI Xiao-ping<sup>2</sup>, REN Yi-ping<sup>1</sup>, SHEN Xiang-hong<sup>1</sup>

(1. Zhejiang center for disease prevention and control, Hangzhou 310009, China;

2. Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310003, China)

**Abstract:** An essential method is set up for Simultaneously detecting seven sex hormone in cosmetic essence by HPLC. After degreased, extracted, washed and condensed, sample is separated and identified in ODS C<sub>18</sub> column, mobile phase(acetonitrile - water solution, gradient elution), and tandem detectors of diode array detector and fluorescence detector). The linear range is 5 ~ 150 µg/mL, the recovery is above than 83%. The minimum detecting limit is µg/g, CV is less than 3.4%.

**Key words:** HPLC; cosmetic; sex hormone

(上接第 91 页)

## HPLC determination of Ibuprofen sustained release capsules

LI Cheng - ping, YAN Xiao - ping, FENG Qi - long

(College of Biological and Enviromental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China)

**Abstract:** Ibuprofen sustained release capsules was analysed by HPLC method, with Agilent Eclipse XDB—C8 column(4.6 mm × 250 mm, 5 µm). The mobile phase was mixture of methanol and water(75:25). UV detector was applied with 220 nm. The average recovery was 96.0% ~ 100.7%, with RSD of 0.65% ~ 1.32% (n = 15). The method is simple, rapid and the results is accurate and reliable.

**Key words:** HPLC; ibuprofen; analysis