

食品中甜味剂、防腐剂的高通量快速检测方法的研究

李 龙

龙口市检验检测中心, 山东烟台 265701

【摘要】苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸这三类食品化学防腐剂在各种食品中的应用最为广泛, 甜味剂乙酰磺胺酸钾和糖精钠最常用在各种食品生产和加工过程中。我国现存的检测技术大多都是每次只能同时检测一种或一类的物质 (GB/T23495-2009), 事实上, 绝大部分食品中通常会同时使用多种类型食品化学添加剂。想要达到完成全部化学添加剂的检验效果, 往往需要动用不同类型的前后处理流程和仪器设备, 整个过程具有流程繁琐、样本消耗多、有机废料排放多等技术缺陷。本研究课题意在建立一种仅需采用一次检验过程, 就可以测定苯甲酸、山梨酸、乙酰磺胺酸钾、脱氢乙酸、糖精钠这五种食品化学添加剂的含量, 从而实现高通量的快速检测的流程, 为检测和筛选食品中多种极易被滥用的食品添加药物制备剂提供了更快捷技术手段。

【关键词】防腐剂; 甜味剂; 高通量快速检测

【中图分类号】TS207.3 **【文献标识码】**A **【DOI】**10.12325/j.issn.1672-5336.2023.01.018

1 概述

1.1 食品添加剂的概述

食品添加剂, 是指为改善食品品质和色、香、味, 以及为防腐和加工工艺的需要而加入食品中的化学合成或天然物质。由于食品工业的快速发展, 食品添加剂已经成为现代食品工业的重要组成部分, 并且已经成为食品工业技术进步和科技创新的重要推动力。在食品添加剂的使用中, 除保证其发挥应有的功能和作用外, 最重要的是应保证食品的安全卫生。为了规范食品添加剂的使用、保障食品添加剂使用的安全性, 国家卫生和计划生育委员会根据《中华人民共和国食品安全法》的有关规定, 制定颁布了《食品安全国家标准—食品添加剂使用标准》(GB 2760-2014)。该标准规定了食品中允许使用的添加剂品种, 并详细规定了使用范围、使用量。

世界各国对食品添加剂的定义不尽相同, 联合国粮农组织 (FAO) 和世界卫生组织 (WHO) 联合食品法规委员会对食品添加剂定义为: 食品添加剂是有意识地一般以少量添加于食品, 以改善食品的外观, 风味, 组织结构或贮存性质的非营养物质。按照这一定义, 以增强食品营养成分为目的的食品强化剂不应该包括在食品添加剂范围内。

GB2760-2014《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》为改善食品品质和色、香、味, 以及为防腐、保鲜和加工工艺的需要而加入食品中的人工合成或者天然物质。食品用香料、胶基糖果中基础剂物质, 食品工业用

加工助剂也包括在内。

1.2 甜味剂和防腐剂的应用

甜味剂天然甜味剂存在于自然界中, 从天然原料中提取加工而成, 不参与机体代谢, 热量低, 受到了研究人员的重视。国际减肥标准要求减肥食品的原料为纯天然原料, 天然甜味剂正好满足了国际上对减肥食品的要求。常见的天然甜味剂包括甜菊糖苷、罗汉果甜苷、甘草甜素等。甜菊糖苷是从菊科草本植物中提取出的一类具有甜味的萜烯类配糖体, 白色粉末状, 为蔗糖甜度的 200 ~ 300 倍, 热量仅为蔗糖的 1/250 左右; 与蔗糖相比甜味延迟, 而且后苦味比较明显, 常与其他甜味剂混合使用, 减少后苦味, 同时还具有抗菌、抗氧化等作用; 甜菊糖苷被广泛应用在含乳饮料、固体饮料、冰淇淋等产品中。罗汉果甜苷食用安全、甜度高、热量小, 甜度为蔗糖的 260 倍, 甜味持续时间长, 苦味弱、后味更持久; 罗汉果甜苷最大的应用市场在茶饮料上; 除此之外, 也被广泛应用在乳品饮料、烘焙食品中。甘草甜素是一个具有广阔前景的天然甜味剂, 甜度为蔗糖的 80 ~ 300 倍, 具有低热能、安全和较强的保健功效; 甘草甜素应用在面包、蛋糕等食品中, 产生甜味的同时使产品更松软, 还可作为风味增强剂, 应用到食品中提高食品风味和香气。天然甜味剂具有高甜度、低热量、安全性高, 且多数可防龋齿、稳定性好等特点。但是从植物中提取的天然甜味剂往往含有植物的草本味、苦味等, 因此使用时最好将两种或两种以上天然甜味剂进行复配, 起到协同

作者简介:李龙 (1988.10—), 女, 汉族, 山东省龙口市, 硕士研究生, 工程师, 主要从事食品检验检测与质量体系的研究工作。

作用,掩盖异味。

防腐剂市场可细分为各种应用领域,包括面包和糖果、乳制品、肉制品、饮料、冷冻食品、新鲜农产品等等。根据地理位置,市场可分为西欧、北美、亚太和其余地区。

目前,肉类和禽类在全球食品防腐剂市场中占有最大份额。由于肉类在世界各地非常普遍,在北美、亚太、欧洲和拉丁美洲等主要地区消费量很高,因此需要大规模的肉类防腐剂来促进这一细分市场的扩大。从地域上看,全球食品防腐剂市场细分为:北美、亚太、欧洲、南美、中东和非洲。北美目前对食品防腐剂市场的收入贡献最大。对方便食品和加工食品的需求不断增长,促使制造商使用食品防腐剂来延长食品的保质期^[1]。

只要食品生产厂商所使用的食品防腐剂品种、数量和范围,严格控制在国家标准《食品添加剂使用标准》(GB2760-2011)规定的范围之内,是绝对不会对人体健康造成损害的,人们大可放心食用。比如,在市场上所见到的食品通常会添加山梨酸钾、苯甲酸钠等防腐剂,这两种应用最广泛的防腐剂被人体摄入后,一般会随尿排泄,并不会在人体内蓄积。

1.3 食品中甜味剂和防腐剂的主要检验技术

1.3.1 防腐剂的检测技术

测定防腐剂的方法有很多种,国家食品安全标准法中包括的方法有高效液相色谱法、薄层色谱柱、离子选择电极分析方法,国内外文献报道的检测方法有紫外分光光度法、荧光分光光度法、电化学法、色谱法等^[2]。

1.3.2 甜味剂的检测技术

目前检测甜味剂的方法主要包括气相色谱法、液相色谱法、离子色谱法、紫外分光光度法、薄层色谱法、液质联用法。其中,高效液相色谱法不仅可以分析大多数甜味剂,而且可以将多种甜味剂同时分离,有利于检测工作的进行。

目前在实验室中使用最多的分析手段有HPLC、TLC、气象色谱、流动注射等。每一种分析方法都可以广泛地用于检测单一类型食品甜味剂的含量。其中,HPLC不仅可以分析大多数甜味剂,而且可以同时分离出来更多种类的甜味剂,减少了很多的检测工作任务,节省了检测时间。食品中糖精钠测定的常用方法有高效液相色谱法(GB/T 5009.28)、薄层色谱法、离子选择电极法、荧光分光光度法、紫外分光光度法等。高效液相色谱法最常用,可用于检测配制酒、果汁类、汽水等样品,具有灵敏度高、操作简便、重现性好、测定准确等优点;薄层色谱法主要用于检测饮料、汽水、果汁、果酱、酱油、饼干、糕点等样品,具有实验条件简单、适用性广等特点,但只能做定性和半定量分析,样品提取和分离过程比较繁杂,

易受食品成分等因素影响,因此,影响其重现性和回收率。

1.4 研究的目的及意义

防腐剂和甜味剂在食品添加剂中扮演着最重要的角色,和其它食品添加剂相比,具有使用频率大,在很多领域都会应用而且有些防腐剂和甜味剂对于人类的健康有益的优点。当前,国内防腐剂、甜味剂的主要检测方法在我国的食品安全国家标准汇编中有GB8270-2014《食品安全国家标准食品添加剂甜菊糖苷》,GB5009.277-2016《食品安全国家标准食品中双乙酸钠的测定》,GB1886.242-2016《食品安全国家标准食品添加剂甘草酸铵》,GB25546-2010《食品安全国家标准食品添加剂富马酸》等。国内标准存在检测目标物质单一、适用样品单一、前处理步骤繁琐、耗时长等问题;国外文献也未见防腐剂、甜味剂等物质的高通量检测方法的报道;因而急需建立适用范围广、前处理快捷且能同时进行多种目标成分分析的检测方法。

各种食品中超范围、超限量使用食品化学添加剂的数量只增不减,虽然当前食品添加剂检测技术众多,但大多检测方法仅针对一种或一类食品添加剂进行检测,存在用时长、样品前处理的步骤烦琐等问题,因此建立食品中防腐剂、甜味剂高通量、快速检验方法,对于食品中单体成分分析及提高检测效率具有非常重要的意义。本研究课题主要研究目的:

(1) 确定食品待检验研究中的防腐剂、甜味剂的检验种类;

(2) 创建能够同时测定各种食品中防腐剂、甜味剂的高通量快速检验的处理方法。

2 实验方法

2.1 前处理方法的建立

2.1.1 水果蔬菜汁、水果蔬菜酱

将2g试样称重,放在50mL离心式试管中,加10mL水中摇动1min,再添加1mL的盐酸(按比例)进行酸化,再添加5.0mL醋酸乙酯,摇动2min,在室温下置,使之形成层状,然后用0.45 μ m的过滤薄膜将其过滤。以每10 μ L进样。

2.1.2 面制品

样品用粉碎机粉碎,混匀后,称取2g样品,置于离心管中,加入2mL的磷酸溶液(比例)充分混合,加水后超声提取15min。取上清液过0.45 μ m水相滤膜,然后对滤液进行检测。进样量为10 μ L。

2.2 高效液相色谱快速检验方法的建立

2.2.1 色谱条件

流动速率一定时,色谱分析柱的长度与分析时间成

正比,但色谱分析柱的长短与分离效果有关,柱子太短会导致5种物质不能完全分离开,因而通过实验比较,最终选择C18色谱柱(150mm×4.6mm,5 μ m),进行操作,柱温为30℃,流速1.0mL/min。

2.2.2 检测波长的确定

将检测波长的范围设置在200nm到400nm,将乙酰磺胺酸钾、苯甲酸、糖精钠、脱氢乙酸、山梨酸的混合标准溶液上机检测,得到这5种常用食品化学添加剂的标准曲线,它们的最大吸收峰分别为254nm、223nm、293nm、202nm、227nm,当将这五种食品化学添加剂的混合溶液的检测波长选择为230nm时,可以直接检测上述5种成分,同时检测灵敏度也没满足标准的要求^[3]。

3 讨论

对两种不同的流动相比进行了对比,得出了最优的流动相比为:甲醇:0.02mol/L(8:92),C18柱(150mm×4.6mm,5 μ m),柱温30℃,流量1.0mL/min,最优的测定波长为230nm。本试验采用HPLC方法,该方法能够通过利用高效液相色谱仪的梯度洗脱和波长切换来实现同时测定5种常见食品化学添加剂中的防腐剂和甜味剂,一次进样同时检测食品中苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、乙酰磺胺酸钾、糖精钠的含量。国内外已经发表了多篇利用各种同时检测技术来测定食品中的防腐剂或甜味剂的文献,杨帛等人^[4]利用HPLC法同时检测食品中的对尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯、苯甲酸、山梨酸、二乙酰基乙酰乙酸等6种防腐剂,结论是它可以有效地在同一时间检测和分离6种食品中的防腐剂,且此方法简易、快速、具有良好的分离效果、分析的成本较低。罗云等^[5]对样品前处理的方法进行了改进,将提取山梨酸和苯甲酸的方式进行了改善,提高了方法的回收率同时保证了准确性。为了保证液体萃取中的高质量回收率,首先对色谱分离过程中的目标物质进行了分配。在测定时,必须将防腐剂与甜味剂的标准配置液添加到彼此不能溶解的溶剂中,通过液相色谱测定其防腐剂的含量,获得被测定的样品中的分析物质的浓度比例,从而可以估计出被测定物质中的防腐剂和糖类物质的分布。利用亚铁氰化钾、醋酸锌等方法去除食物中的蛋白期刊,不会影响测定的准确性。本论文确定的检测方法的线性范围为1.0~80.0mg/L,线性相关的平均系数 ≥ 0.9996 ,平均检测回收率为93.0%~106.0%,检出限为0.3~1.2mg/kg,所有线性相应关系、精密检测程度、回收率等各个指标均能够满足食品检验标准中的要求,该检验方法的检测保留时间在4~11min之间。在操作方面,本方法方便快捷,能够在短时间内快速实现对这5种常见食品化

学添加剂的检测,包括乙酰磺胺酸钾、糖精钠、山梨酸、苯甲酸、脱氢乙酸等,可广泛应用于日常食品如糕点、面包、果蔬汁、果蔬酱等的检测,效果良好,检测准确度高和回收率高,在确定食品待检验研究中的防腐剂和甜味剂的检验种类方面具有很好的应用范围,对于同时测定各种食品中防腐剂、甜味剂的高通量快速检验具有实践意义,给食品安全检测工作提供了一种简便、快捷、准确的检测方法。

4 结论

(1)本研究课题创建了一种能够同时分离各类加工食品内山梨酸、苯酸钾、乙酰磺胺酸钾、脱氢醋酸和糖精钠的并对这几类添加剂进行测定及分析的高效液相色谱法,结果易得且可靠。本方法与检测防腐剂和甜味剂的国家标准方法相比,具有可对甜味剂和防腐剂同时进行高通量分析的技术提升。

(2)通过优化前处理条件以及仪器条件,使得该研究建立的检测方法简便,快速,准确并且检出限低,方法灵敏度和基质适用范围分别满足GB2760-2014中规定的限量要求和添加范围。

(3)在合理选定的专业仪器设备条件下,色谱分析柱的产品使用寿命因而得以延长,重现性很强,有效地提高了其色谱检测的工作效率,降低了色谱检测的技术成本,节约了大量的人力和资源,避免了检测过程中经常性地更换流动相,从而导致色谱柱的检测效率降低和损耗,操作费时等实际问题,同时防止了漏检情况的发生。

(4)食品中过量添加防腐剂,会对人体健康造成威胁,为广大消费者造成负面影响,有关部门应对超量使用的防腐剂予以重视,加大食品添加剂使用标准的宣传力度,生产厂家应保证生产产品的卫生质量,且相关部门应加大对食品质量的监管力度,从而为人民健康提供有力保障。

参考文献:

- [1]Y ü zbaşıoğlu D.Natural hybridization between *Phlomis lycia* D. Don x *P.bourgaei* Boiss. (Lamiaceae) revealed by RAPD markers[J].*Genetica*,2008,133(1):13-20.
- [2]陈幸莺.食品中12种防腐剂高通量测定方法的研究[J].*食品与机械*,2015(2):134-139,215.
- [3]雷敏.过氧化氢/硫酸铜氧化慈姑淀粉的制备及性质研究[J].*食品与发酵工业*,2020,46(13):8.
- [4]杨帛.食品中合成着色剂、甜味剂、防腐剂检测方法的优化研究[J].*饮料工业*,2012,15(12):4.
- [5]罗云,李铁墙.测定食品中山梨酸、苯甲酸的气相色谱法的改进[J].*中国卫生检验杂志*,2006,16(4):2.