

香精香料中食品添加剂丙酸乙酯含量的检测

张浩

(东莞市鸿馥生物科技有限公司, 广东东莞 523000)

摘要: 依据 GB 1886.193-2016 食品安全国家标准 食品添加剂 丙酸乙酯^[1]创建了使用气相色谱质谱法测试香精香料中丙酸乙酯含量的检测方法。通过对香精香料样品进行样品采用色谱纯级的甲醇溶解稀释后经过振荡萃取后静止, 取样品溶液, 使用气相色谱质谱仪进行对应的检测, 经过测试, 在曲线浓度为 0.1mg/L-10mg/L 的范围内, 建立丙酸乙酯的校准曲线, 其相关系数 R^2 均大于 0.999, 方法的回收率为: 95.0%-103.0%, 对应测试的相对标准偏差 (RSD) 1.00%-2.00%, 整个检测方法简单、测试准确, 适用于香精香料中丙酸乙酯含量的测定。

关键词: 香精香料; 气相色谱质谱法; 丙酸乙酯

Determination of food additive ethyl propionate content in flavors and fragrances

ZHANG Hao

(Dongguan Hongfu Biotechnology Co., LTD., Guangdong Dongguan 523000, China)

Abstract: According to GB 1886.193-2016 National standard for food safety, a method for the determination of ethyl propionate in flavors and fragrances by gas chromatography-mass spectrometry was established. The flavor and fragrance samples were dissolved and diluted with chromatography-grade methanol, then oscillated and extracted, and then stood still. The sample solution was taken and tested by gas chromatography-mass spectrometer. After the test, the calibration curve of ethyl propionate was established within the range of curve concentration of 0.1mg/L-10mg/L, and the correlation coefficient R^2 was all greater than 0.999. The recoveries were 95.0%-103.0%, corresponding to the relative standard deviation (RSD) of 1.00%-2.00%. The method was simple and accurate, and was suitable for the determination of ethyl propionate in flavors and fragrances. Key words: flavor and fragrance; Gas chromatography mass spectrometry; Ethyl propionate

Keywords: flavor and fragrance; Gas chromatography mass spectrometry; Ethyl propionate

1 实验部分^[2]

1.1 标准物质与试剂

标准物质: 丙酸乙酯, 纯度: 99.90%, 坛墨质检科技股份有限公司; 试剂: 甲醇 (HPLC 级), 上海星可

高纯溶剂有限公司。

1.2 仪器设备

岛津气相色谱质谱联用仪 QP2010 SE, 岛津(中国)有限公司; 电子天平, 梅特勒托利多科技(中国)有限公司; 混匀仪(JOANLAB VM 500PRO), 艾科迈科学仪器浙江有限公司。

1.3 标准工作溶液的配制

储备液的配制: 使用电子天平称取纯度为 99.90%的丙酸乙酯 100mg, 置于 50mL 容量瓶中, 使用甲醇定容至刻度线, 振荡混匀后, 待用, 此时得到丙酸乙酯的浓度为 2000mg/L 的混合标准储备液。

中间液的配制: 分别移取浓度为 2000mg/L 的储备液 1.0mL 于 10mL 的容量瓶中, 使用甲醇稀释定容至刻度线, 振荡混匀后, 待用, 此时得到丙酸乙酯的浓度为 200mg/L。

标准工作溶液的配制: 移取 200mg/L 中间液 25 μ L、50 μ L、100 μ L、250 μ L、500 μ L 再使用甲醇稀释定容至 10mL 容量瓶中, 混匀, 待用, 得到丙酸乙酯的工作溶液浓度分别是 0.5mg/L、1.0mg/L、2.0mg/L、5.0mg/L、10.0mg/L, 再分别取 10.0mg/L 的工作溶液 100 μ L 和 200 μ L 配制成浓度为 0.1mg/L 和 0.2mg/L 的丙酸乙酯工作溶液, 最后完成丙酸乙酯工作溶液浓度为 0.1mg/L、0.2mg/L、0.5mg/L、1.0mg/L、2.0mg/L、5.0mg/L、10.0mg/L 的系列标准校准曲线的配制。

1.4 样品前处理

称取 1.0g (精确至 0.001g) 的香精香料样品于 10mL 的容量瓶中, 使用甲醇稀释溶解定容至刻度线, 在转速为 2000r/min 的振荡上振荡 2min 后混匀, 过 0.22 μ m 滤膜过滤, 取滤液上机分析。

1.5 色谱条件

气相色谱柱: HP-INNOWAX (30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m) 或者等柱效; 进样量 1 μ L; 色谱柱流速: 1.0mL/min; 分流比: 20:1; 柱温箱温度: 60 $^{\circ}$ C; 进样口温度: 240 $^{\circ}$ C; 升温程序为: 60 $^{\circ}$ C保持 4min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C保持 1min, 再以 50 $^{\circ}$ C/min 升温至 250 $^{\circ}$ C, 保持 2min。

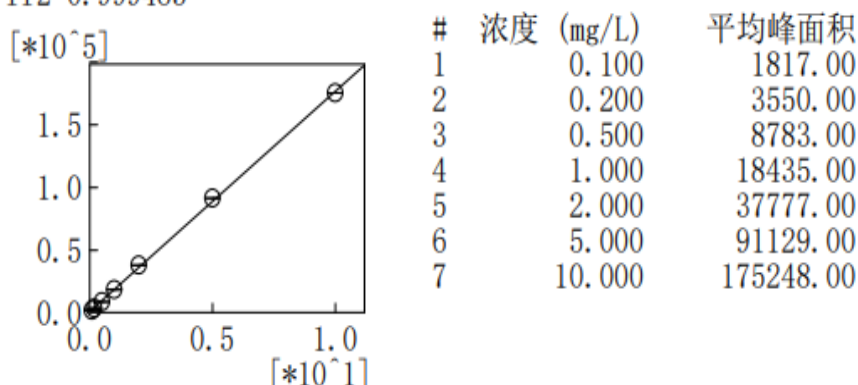
1.6 质谱条件

电离方式: 电子轰击电离源(EI); 电离能量: 70eV; 传输线温度: 280 $^{\circ}$ C; 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 监测方式: 选择离子扫描(SIM), 监测离子 (定量离子 M/Z: 57, 定性离子 M/Z: 43、60、74、87、102); 溶剂延迟: 1min。

2 结果与分析

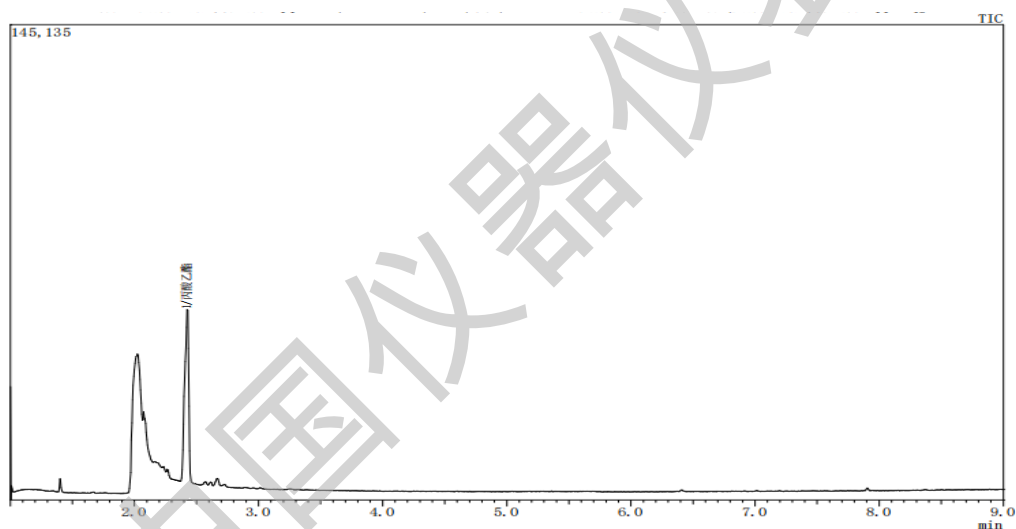
2.1 通过上述色谱质谱条件的分析丙酸乙酯标准溶液浓度与峰面积具有良好的线性关系线性方程和相关系数见下图。

ID#:1 m/z:57.00 名称:丙酸乙酯
 $f(x)=17579.721479 \cdot x + 891.462303$
 $rr2=0.999483$



2.2 方法检出限的验证

以信噪比法来验证方法检出限，向不含有目标物质丙酸乙酯的香精香料样品中添加浓度为 0.02mg/L-0.1mg/L 的目标分析物丙酸乙酯，按照丙酸乙酯的检测方法进行分析检测，经分析当添加浓度为 0.1mg/L 时，检测目标物丙酸乙酯对应测试的信噪比 ≥ 3 ，此时添加浓度作为方法检出浓度，即当称样量为 1.0g 时，对应方法的检出限为 1.0mg/kg。



2.3 方法的精密度和加标回收试验

取香精香料样品分别向样品中添加丙酸乙酯 0.1mg/L、0.2mg/L、0.5mg/L 三个不同水平浓度的标准溶液，分别对丙酸乙酯低、中、高水平的精密度和加标回收率进行验证，然后将已添加标准的样品按照前处理方法进行处理，再按照色谱质谱条件进行分析测试得到以下测试数据。

丙酸乙酯精密度和加标回收率测试数据统计

试验编号	低浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	中浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	高浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)
1	0.987	98.7	2.014	100.7	5.028	100.6
2	0.980	98.0	1.991	99.5	5.069	101.4
3	1.027	102.7	1.924	96.2	5.029	100.6
4	0.983	98.3	1.929	96.4	4.918	98.4
5	1.009	100.9	1.926	96.3	4.970	99.4
6	1.026	102.6	1.927	96.4	5.051	101.0
7	0.994	99.4	1.950	97.5	5.020	100.4
平均值 (mg/kg)	1.001		1.951		5.012	
相对标准偏差 (%)	1.977		1.868		1.027	

通过对丙酸乙酯精密度及加标回收率的测定，其不同浓度水平的精密度测试相对标准偏差及加标回收率均能控制在国标要求规定的相对误差的 5%以内，在实验环境温湿度和仪器状态良好时，采用气相色谱质谱外标法分析香精香料中的丙酸乙酯含量能取得较好的分析结果。

3 结论

在使用岛津气相色谱质谱仪 GCMS QP2010 SE 分析香精香料中丙酸乙酯含量，具有好的线性和稳定性，测试过程中样品的分离度较好，目标物色谱峰能够很好的分离，非常适合日常物质含量的测试。

参考文献：

[1]中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 食品添加剂 丙酸乙酯;GB 1886.193-2016 [S]. 北京:中国标准出版社, 2016.

[2]罗莉,林培,熊秋萍等 特香型白酒甲醇和丙酸乙酯检测内、外标法比较研究[J],酿酒科技,2022,334 (04),120-122.