

离子色谱法测定淀粉中的顺丁烯二酸(酐)

胡忠阳

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

引言

顺丁烯二酸($\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$), 又称“马来酸”, 为最简单的不饱和二元羧酸, 属于树脂等化学黏合剂原料, 主要用在工业粘着剂中, 但若加入食物中可增加食物弹性及保质期。长期超标食用含顺丁烯二酸食品, 将极大损伤人体肾脏功能, 甚至引发不孕不育。

“毒淀粉”事件的曝光源自2013年3月, 台湾地区嘉义县调查站接获检举称, 在食物中发现含顺丁烯二酸(酐)的有毒淀粉。这次“毒淀粉”事件被台湾媒体称为继2011年“塑化剂”事件后台湾地区食品安全领域面临的最大危机。顺丁烯二酸与反丁烯二酸(又称“富马酸”)互为几何异构体, 其中反丁烯二酸是可以作为食品添加剂应用于食品中的, 主要起酸度调节剂的作用, 食品添加剂卫生标准(GB2760-2011)允许添加的食品添加剂目录中可以查询到该物质。而顺丁烯二酸(酐)并未收入允许添加的食品添加剂目录, 并且目前在大陆地区食品添加剂检测中也暂无对该物质的相关检测规定。但食品专家指出, 顺丁烯二酸(酐)在大陆食品领域可能存在一定滥用现象, 成本低廉是商家使用顺丁烯二酸(酐)作为食品添加剂的主要动因。为了增加食物的弹性、黏性及外观光亮度, 淀粉成为添加顺丁烯二酸(酐)的高危对象。因此, 本应用建立了一种测定淀粉中顺丁烯二酸(酐)的方法, 以满足食品安全监控的迫切需求。

顺丁烯二酸酐遇水则水解成马来酸, 因此我们可以检测样品中马来酸的含量, 得到顺丁烯二酸(酐)的总量。关于马来酸的检测报道, 主要有高效液相色谱法^[1], 毛细管电泳法^[2]和离子色谱法等, 现行国家标准 GB/T 23296.21-2009

也是采用高效液相色谱法对食品模拟物中顺丁烯二酸(酐)进行分离与测定^[3]。马来酸作为一种有机酸, 极易溶于水且呈阴离子状态, 因此离子色谱法非常适用于分离并测定马来酸。本文采用碳酸盐等度淋洗, IonPac AS22 阴离子交换柱分离, 抑制电导检测器检测。建立了一种离子色谱法测定淀粉中顺丁烯二酸(酐)的测定方法, 结果令人满意。

测定条件

仪器: ICS-1600 离子色谱仪 (ThermoFisher)
分析柱: IonPac AG22 保护柱, $50 \times 4 \text{ mm}$, (P/N: 064139)
IonPac AS22 分离柱, $250 \times 4 \text{ mm}$, (P/N: 064141)
柱温: 30°C
淋洗液: $4.5 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$ - $1.4 \text{ mmol/L NaHCO}_3$ 等度淋洗
流速: 1.0 mL/min
定量环: $25 \mu\text{L}$
抑制器: 阴离子自动电解连续再生微膜抑制器 ASRS300-4 mm (P/N: 064554), 自循环模式, 抑制电流 26 mA

检测方式: 抑制型电导

AS-DV 自动进样器

样品前处理

准确称取 10 g 试样于 250 mL 具塞三角瓶中, 移入 100.0 mL 去离子水, 迅速摇匀后, 在间歇搅拌下于超声波中提取 20 min , 静置, 转移 20 mL 上清液于 50 mL 离心管中, 于 3000 r/min 转速下离心 20 min , 取上清液备用。取上述备用上清液依次通过活化后的 OnGuard RP 柱和 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙滤膜, 弃去初滤液 3 mL , 续滤液直接进样分析。

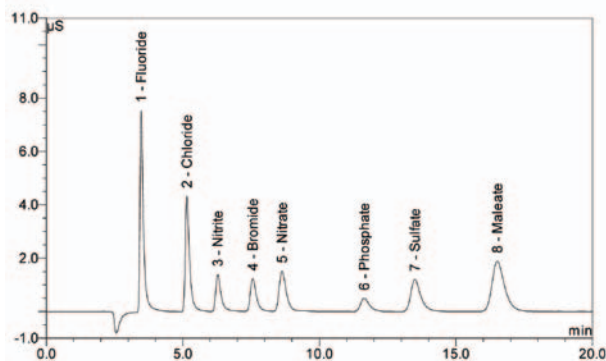


图 1. 标准溶液的色谱图

1 氟离子, 2 氯离子, 3 亚硝酸根, 4 溴离子, 5 硝酸根,
6 磷酸根, 7 硫酸根, 8 马来酸

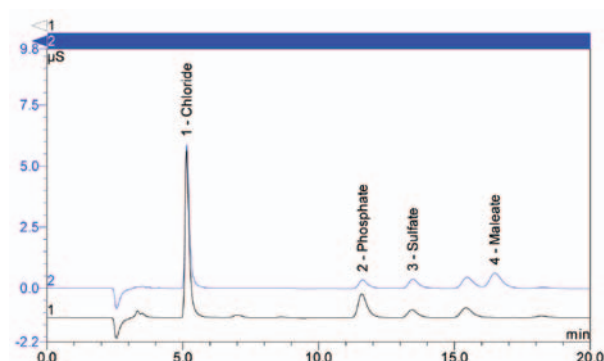


图 2. 1) 阴性样品色谱图; 2) 加标样品色谱图

1 氯离子, 2 磷酸根, 3 硫酸根, 4 马来酸

重现性、线性和灵敏度

配制含马来酸质量浓度为 25 mg/L 的常见阴离子混合标准溶液, 重复进样 11 次, 记录色谱图, 马来酸峰的保留时间、峰面积和峰高的相对标准偏差分别为 0.07%、1.03% 和 1.32%, 重现性较好。

将 1000 mg/L 马来酸标准储备溶液稀释配制得到一浓度系列: 0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 和 100.0 mg/L。对上述系列浓度依次测定, 取其峰面积值, 以峰面积为纵坐标, 标准液质量浓度为横坐标建立标准工作曲线, 得到马来酸的线性回归方程为 $Y=0.0397X-0.0075$, 相关系数 0.9999。以信噪比 (S/N) 为 3 计算, 本方法的检出限达 0.08 mg/L, 对实际样品中马来酸的检出限为 0.83 mg/Kg, 样品检测定量限 2.8 mg/Kg。

实际样品分析及加标回收

取市场上购得的淀粉样品, 并添加马来酸模拟问题淀粉。照选定的样品前处理方法进行处理, 按选定的色谱条件进行测定, 外标法定量。实际样品未检出含有马来酸, 样品中分别添加 10、100、500 mg/Kg 三个水平含量的马来酸, 测定后计算回收率, 回收率为 91.3~94.6%。

结论

本文建立的离子色谱法测定淀粉中顺丁烯二酸(酐)的方法, 样品前处理简单、方便。方法稳定, 线性范围内相关性好, 准确度高, 受其他因素干扰小。该方法完全符合相关国家标准的检测要求, 可以为检测淀粉中的马来酸提供有效手段。将本方法应用于食品安全监测领域, 具有极高的实用价值。

参考文献

- [1] 李金昶, 王广, 崔秀君, 等. 用反相高效液相色谱法分离和测定丁烯二酸的顺反异构体 [J]. 分析测试学报, 2012, 19(2): 72.
- [2] 唐萍, 田晶, 苑广志, 等. 毛细管电泳测定乳酸发酵液中有有机酸. 食品与发酵工业, 2006, 32(3): 76
- [3] GB/T 23296.21-2009 食品接触材料、高分子材料、食品模拟物中顺丁烯二酸及顺丁烯二酸酐的测定 - 高效液相色谱法. 中华人民共和国国家标准

www.thermoScientific.com

©2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. ISO is a trademark of the International Standards Organization. All other trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. This information is presented as an example of the capabilities of Thermo Fisher Scientific Inc. products. It is not intended to encourage use of these products in any manners that might infringe the intellectual property rights of others. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.



Thermo Fisher
Scientific, Austin, TX
USA is ISO 9001:2008 Certified.

上海
上海浦东
新金桥路 27 号 6 号楼

成都
成都市武侯区临江西路 1 号
锦江国际大厦 1406

北京
北京东城区安定门东大街 28 号
雍和大厦西楼 F 楼 7 层

沈阳
沈阳市沈河区惠工街 10 号
卓越大厦 3109 室

广州
广州市东风中路 410-412 号
时代地产中心 3001-04 室

西安
西安市高新区科技路 38 号
林凯国际大厦 1006-08 单元

服务热线
800 810 5118
400 650 5118

AN_C_IC-059

ThermoFisher
SCIENTIFIC