

同时测定酱油中苯甲酸和山梨酸含量的两种检测方法的比较研究

赵宇明^{1,2},董广彬¹,时华捷²,吕亮²

(1.大连市检验检测认证技术服务中心,辽宁 大连 116021;2.大连产品质量检验检测研究院有限公司,辽宁 大连 116630)

摘 要:对同时测定酱油中苯甲酸和山梨酸含量的两种检测方法进行对比分析,研究不同方法对检测结果的影响。结果表明,采用不同的检验方法检测同一品种酱油时,酱油中苯甲酸和山梨酸含量基本一致。

关键词:酱油;苯甲酸;山梨酸;检测

中图分类号:TS207 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8481(2021)03-0041-04

酱油是我国传统饮食和现代饮食中常用的调味品,是以大豆、脱脂大豆、黑豆、小麦、麸皮等为主要原料,加入水、食盐等酿造而成的液体调味品,也称液体调味料。酱油的色泽一般呈红褐色、浅红褐色或棕褐色。酱油具有独特的酱香,滋味鲜美醇厚、鲜咸适口,有助于促进食欲。老抽酱油还经常用于菜品上色,以提升菜品的外在感官,使颜色体验感受增强。另外,酱油易发生霉变,因此在夏季应注意低温密闭保存。

为了增加食品的甜味口感,以及延长食品的保存期限和货架时间,在食品中添加甜味剂和防腐剂已成为现代食品生产工艺中不可或缺的方法和手段。目前,我国已经批准使用的食品添加剂中,防腐剂包括苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸等,甜味剂包括安赛蜜、糖精钠等,已被广泛应用于食品工业的生产工艺中。

添加剂一般没有营养价值,过多食用至累积过量对人体有害。《食品添加剂使用卫生标准》明确规定了添加剂的使用范围和相应限量。食品中苯甲酸和山梨酸的检测方法研究是目前的研究热点。本文对同时测定酱油中苯甲酸和山梨酸含量的两种检测方法进行了对比分析,并研究不同方法对检测结果的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

酱油试样来自市场流通领域经食品安全监督抽检合格的样品。选取不同地域有代表性的酱油试样 46 份,按随机顺序进行编号,放置于常温环境中,备用。

化学试剂:乙酸铵、甲醇、甲酸、乙酸乙酯为色谱纯;氨水、亚铁氰化钾、乙酸锌、无水乙醇、正己烷、乙醚、乙醇、盐酸、氯化钠、无水硫酸钠为分析纯;苯甲酸标准品(纯度 $\geq 99\%$)、山梨酸标准品(纯度 $\geq 99\%$),均购于天津市科密欧化学试剂有限公司。

实验室用水为超纯水,电导率($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\leq 0.01\text{ mS/m}$ 。

1.2 仪器与设备

BSA224S 电子天平:北京赛多利斯天平有限公司;1260 液相色谱仪:美国安捷伦公司;7890A 气相色谱仪:美国安捷伦公司;5417R 低温高速离心机:德国 Eppendorf 公司;CSF6-GDE 电磁搅拌器:意大利 VELP 公司;R-215 旋转蒸发器:瑞士步琪有限公司;20050 恒温水浴振荡器:常州智博瑞仪器制造有限公司;H₂Opro-VF-T 超纯水仪:德国赛多利斯

收稿日期:2020-12-02

基金项目:大连市食品协会基金资助项目(K20190510105946)

作者简介:赵宇明(1977—),男,大连市检验检测认证技术服务中心、大连产品质量检验检测研究院有限公司高级工程师,硕士。

集团。

1.3 方法

样品前处理和测定均按 GB 5009.28—2016《食品安全国家标准 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定》进行。该标准分为第一法和第二法,均可用于酱油中苯甲酸、山梨酸的同时检测。

1.3.1 液相色谱法

液相色谱法为 GB 5009.28—2016 的第一法,基于如下原理:酱油样品经水提取,若样品脂肪含量高需经过正己烷脱脂,高蛋白样品需要用蛋白沉淀

剂沉淀蛋白,采用液相色谱分离、紫外检测器检测的方法测定苯甲酸和山梨酸的含量,外标法定量。

1.3.2 气相色谱法

气相色谱法为 GB 5009.28—2016 的第二法,基于如下原理:酱油样品经盐酸酸化后,用乙醚提取苯甲酸、山梨酸,采用气相色谱-氢火焰离子化检测器分离并测定苯甲酸和山梨酸的含量,外标法定量。

1.3.3 两种检测方法的差异

同时测定酱油中苯甲酸和山梨酸含量的两种检测方法的差异见表1。

表1 两种检测方法的差异

步骤	检测方法	
	GB 5009.28—2016 第一法 (液相色谱法)	GB 5009.28—2016 第二法 (气相色谱法)
样品提取	称样 2 g,涡旋提取,过 0.22 μm 滤膜	称样 2.5 g,乙醚提取,氮吹,溶剂定量
样品净化	按液相色谱法标准操作	按气相色谱法标准操作
上机分析	色谱柱:C18 柱 流动相:甲醇+乙酸铵溶液 流速:1 mL/min 检测波长:230 nm 进样量:10 μL	色谱柱:聚乙二醇毛细管气相色谱柱 载气:氮气,流速 3 mL/min 空气:400 L/min 氢气:40 L/min 进样口温度:250 ℃ 检测器温度:250 ℃ 柱温程序:初始温度80 ℃,保持 2 min 进样量:2 μL 分流比:10:1
注意事项	提取及净化严格按标准操作	提取及上机操作为关键控制点

从表1可以看出,两种检测方法在使用仪器设备、样品前处理方法及上机分析等方面存在一定的差异。当选用同一品种酱油作为分析测试样本时,对其苯甲酸和山梨酸含量检测结果进行重点探究,优选出更加适宜的检测方法。

2 结果与分析

2.1 酱油中苯甲酸和山梨酸含量测定结果

根据 1.3 方法,选取酱油样品 40 份,同时测定苯甲酸和山梨酸的含量,取 6 次平行测量的平均值,结果见表2。

从表2可以看出,对于同一品种的酱油样品,采用液相色谱法和气相色谱法同时测定苯甲酸和山梨酸含量时,两种方法测得的苯甲酸和山梨酸含量结果基本一致。对于不同种类的酱油样品进行测定时,苯甲酸含量为 0.100 ~ 0.750 g/kg,山梨酸含量为 0.0500 ~ 0.500 g/kg,这一结果与国家食品安全抽样检验信息平台公布的数据一致。

根据 1.3 方法,取剩余的 6 份样品各 2 份,平行测定 6 份样品各 10 次,对测得结果进行数据处理,计算出相对平均偏差,考察两种检测方法的精密

度,结果见表3。

表2 酱油中苯甲酸和山梨酸含量测定结果(n=6)

项目	检测方法			
	GB 5009.28—2016 第一法 (液相色谱法)		GB 5009.28—2016 第二法 (气相色谱法)	
	苯甲酸及其钠盐/(g/kg)	山梨酸及其钾盐/(g/kg)	苯甲酸及其钠盐/(g/kg)	山梨酸及其钾盐/(g/kg)
酱油-1	0.232	0.222	0.233	0.222
酱油-2	0.490	0.112	0.490	0.113
酱油-3	0.268	0.320	0.267	0.321
酱油-4	0.734	0.0521	0.735	0.0522
酱油-5	0.633	0.0625	0.634	0.0624
酱油-6	0.369	0.235	0.369	0.236
酱油-7	0.310	0.0783	0.311	0.0784
酱油-8	0.363	0.115	0.364	0.116
酱油-9	0.293	0.0524	0.293	0.0525
酱油-10	0.288	0.254	0.288	0.253
酱油-11	0.297	0.187	0.298	0.188
酱油-12	0.376	0.280	0.376	0.281
酱油-13	0.569	0.186	0.569	0.187
酱油-14	0.328	0.251	0.329	0.250
酱油-15	0.612	0.139	0.613	0.140

续表 2:

项目	检测方法			
	GB 5009. 28—2016 第一法 (液相色谱法)		GB 5009. 28—2016 第二法 (气相色谱法)	
	苯甲酸 及其 钠盐/ (g/kg)	山梨酸 及其 钾盐/ (g/kg)	苯甲酸 及其 钠盐/ (g/kg)	山梨酸 及其 钾盐/ (g/kg)
酱油-16	0. 362	0. 239	0. 363	0. 240
酱油-17	0. 683	0. 0568	0. 684	0. 0569
酱油-18	0. 482	0. 258	0. 483	0. 259
酱油-19	0. 649	0. 0827	0. 649	0. 0828
酱油-20	0. 398	0. 226	0. 398	0. 227
酱油-21	0. 668	0. 137	0. 669	0. 136
酱油-22	0. 140	0. 115	0. 141	0. 115
酱油-23	0. 546	0. 133	0. 546	0. 134
酱油-24	0. 310	0. 248	0. 311	0. 247
酱油-25	0. 578	0. 193	0. 579	0. 194
酱油-26	0. 530	0. 223	0. 529	0. 224
酱油-27	0. 393	0. 256	0. 393	0. 257
酱油-28	0. 727	0. 0635	0. 727	0. 0636
酱油-29	0. 459	0. 218	0. 459	0. 219
酱油-30	0. 293	0. 488	0. 294	0. 489
酱油-31	0. 607	0. 138	0. 608	0. 138
酱油-32	0. 505	0. 172	0. 506	0. 173
酱油-33	0. 452	0. 233	0. 453	0. 234
酱油-34	0. 321	0. 338	0. 321	0. 339
酱油-35	0. 428	0. 269	0. 429	0. 268
酱油-36	0. 539	0. 214	0. 538	0. 213
酱油-37	0. 258	0. 228	0. 259	0. 227
酱油-38	0. 618	0. 0852	0. 617	0. 0853
酱油-39	0. 526	0. 214	0. 527	0. 215
酱油-40	0. 358	0. 297	0. 359	0. 298

表 3 两种检测方法的相对平均偏差 (n = 10)

项目	检测方法			
	GB 5009. 28—2016 第一法 (液相色谱法)		GB 5009. 28—2016 第二法 (气相色谱法)	
	苯甲酸 及其 钠盐/ (g/kg)	山梨酸 及其 钾盐/ (g/kg)	苯甲酸 及其 钠盐/ (g/kg)	山梨酸 及其 钾盐/ (g/kg)
相对平均偏差 (C. V%)	0. 04251	0. 03926	0. 04319	0. 03939

从表 3 可以看出两种检测方法的相对平均偏差 (C. V%) 结果:苯甲酸介于 0. 04251 ~ 0. 04319,山梨酸介于 0. 03926 ~ 0. 03939。与 GB 5009. 228—2016 中相对平均偏差 (C. V%) ≤ 0. 10 的要求相比,试验

组数据的精密度更高。实际测试结果表明,两种方法均具有较高的精密度,能满足样品的实际检测需求。

2. 2 分析与讨论

虽然两种方法的基本原理不同,但对同一品种酱油样品进行检测时,排除偶然因素的影响,采用这两种方法测得的苯甲酸、山梨酸含量基本一致。目前,基层实验室基本会同时配置液相色谱仪和气相色谱仪,实验室可根据自身情况,自行选择其中的任一种方法检测酱油中的苯甲酸和山梨酸含量。

自超市等流通领域采购的酱油样品中苯甲酸和山梨酸含量与国家食品安全抽样检验平台公布的数据基本一致。在中国饮食文化中,酱油作为一种常见调味料,已经渗透到每个家庭,是不可或缺的调味佳品。引导人们正确选择和食用酱油,使普通消费者了解酱油中的添加剂种类和含量,是目前市场监管部门和标准制定部门应重点关注的方向。GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂适用标准》对食品添加剂有如下规定:酱油中苯甲酸限量为苯甲酸及其钠盐(以苯甲酸计) ≤ 1. 0 g/kg,酱油中山梨酸限量为山梨酸及其钾盐(以山梨酸计) ≤ 1. 0 g/kg。生产企业在酱油中同时添加苯甲酸和山梨酸已经成为一种普遍现象,实时监控酱油中苯甲酸和山梨酸的含量,可以为合理膳食及健康饮食提供有力的数据支撑。

从两种方法的检测效率而言,GB 5009. 28—2016 中的液相色谱法和气相色谱法不仅可以检测酱油中苯甲酸和山梨酸的含量,对于其他目标物如糖精钠等,也能够一并分析测试。相较于传统理化分析方法,检测效率得到了很大幅度的提升。同时,随着自动化技术的引进,对于大批量样品的检测,大型仪器设备的优势就充分体现出来了。

两种方法所使用的甲醇、甲酸、乙醚等试剂,都具有不同程度的毒性,易对人体和环境造成危害。因此,在对食品进行成分分析的同时,还应时刻关注环保和健康等问题,既要实现检验成本的节约,又要促进环境绿色可持续发展。

选择测试样品时,既要充分考虑样品的代表性,又要考虑样品的检测数据重复性和再现性。近年来,国家食品安全监督抽查对调味品类食品不断倾斜,检测频次和项目逐年增加。酱油中苯甲酸和山梨酸的含量是食品安全监督抽查检验的必检项目,也是重点检验项目。选取检测项目全部合格的酱油样品作为研究对象,可以为国家相关部门制定

政策以及为企业监控产品质量提供重要的数据参考。

3 结论

采用实验探究的方法,以同一品种酱油作为研究样本,分别采用液相色谱法和气相色谱法对样本中的苯甲酸和山梨酸含量同时进行测定,两种方法所得测试结果无明显差异。对现行标准下两种检测方法进行对比分析,发现液相色谱法和气相色谱法检测结果的准确性、精密度均能满足酱油样本的检验检测要求。基层实验室可以依据自身条件,任意选择其中的一种方法。

目前,检验检测设备向大型化、集成化、智能化以及 AI 技术、物联网技术、3D 打印技术综合运用等方向发展,新科研成果的快速引入为食品分析检测提供了广阔的研究空间,相信检验检测方法的不断更新和完善必将为社会生产生活的进步提供无穷

的助力。

参考文献:

- [1]邓迎春,徐晓楠,郭旭光,等. 高效液相色谱法同时测定食品中安赛蜜、苯甲酸(钠)、山梨酸(钾)、脱氢乙酸(钠)和糖精钠[J]. 中国卫生检验杂志,2020(8): 918-921.
- [2]忻欣,刘柳,胡祥均,等. 熟肉制品中苯甲酸钠和山梨酸钾的快速同时测定[J]. 计算机与应用化学,2019(2): 147-152.
- [3]张泽生,吴天宸,张梦娜,等. 国标中各类液体食品内苯甲酸钠和山梨酸钾测定方法的改进[J]. 中国食品添加剂,2015(11):146-152.
- [4]邸万山. 高效液相色谱内标法测定酱油中糖精钠和苯甲酸钠[J]. 中国酿造,2015(11):153-156.

[责任编辑:季 坤]

A Comparative Study of Two Detection Methods for Simultaneous Determination of Benzoic Acid and Sorbic Acid in Soy Sauce

ZHAO Yu-ming^{1,2}, DONG Guang-bin¹, SHI Hua-jie², LYU Liang²

(1. Dalian Technical Service Center for Inspection, Testing and Certification, Dalian 116021, Liaoning, China;

2. Dalian Product Quality Inspection and Testing Institute Co., Ltd., Dalian 116630, Liaoning, China)

Abstract: Two standard methods for simultaneous determination of benzoic acid and sorbic acid in soy sauce were compared and analyzed, and the effects of different standard methods on the content of benzoic acid and sorbic acid were compared. The results showed that the content of benzoic acid and sorbic acid in soy sauce was basically the same when different standard methods were used to detect the same variety of soy sauce.

Key words: soy sauce; benzoic acid; sorbic acid; detection