

用顶空气相色谱法检测高果糖浆中的乙醛含量

陈再洁, 王 智, 徐以飞, 李小侠, 杨晓燕, 李 鹤

(江苏天瑞仪器股份有限公司, 江苏昆山 215300)

摘要: 目的: 采用顶空进样-毛细管气相色谱法测定高果糖浆中乙醛含量; 方法: 通过优化实验条件, 在不需要对样品进行特殊处理的情况下, 用顶空进样-毛细管气相色谱法得到对称峰形, 并与其它杂峰完全分离; 结果: 方法加标回收率为: 99.06%、100.07%、96.55%, 检出限为: 0.82ng/ml; 结论: 方法简便、可靠, 适用于高果糖浆中乙醛的测定。

关键词: 高果糖浆; 乙醛; 顶空气相色谱法

中图分类号: O657.7*1

文献标识码: B

doi: 10.3969/j.issn.1007-7871.2010.01.011

高果糖浆主要用作各种饮料的甜味剂, 乙醛会影响瓶装饮料的口味和质量, 使饮料变质, 可口可乐、百事可乐公司对高果糖浆中乙醛含量都有严格的规定。可口可乐公司要求乙醛含量为 80ng/ml 以下, 国家标准也正在制定关于高果糖浆中乙醛含量的相关规定。在高果糖浆的生产工艺中, 由于有微生物的存在, 在某些酶的存在下, 微生物分解果糖, 生成乙醇, 乙醇氧化生成乙醛, 乙醛在糖中以 4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖的形式存在, 4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖和磷酸在加热的状态下释放出乙醛, 所以乙醛含量的多少可以反映出生产工艺的洁净程度, 因此准确测定高果糖浆中的乙醛含量非常重要。

有关高果糖浆中乙醛含量的测试报道国内还没有, 但是用顶空气相色谱法测定地表水^[1]、啤酒^[2]、瓶级聚酯切片^[3]中乙醛含量曾有报道, 本文采用顶空气相色谱法对高果糖浆中的乙醛含量进行测试。实验证明该方法简便、可靠, 适用于高果糖浆中乙醛的测定。

1 材料与与方法

1.1 主要材料与试剂

移液枪(1ml, 5ml): 德国 BRAND;

磷酸(优级纯): 配置成 1%磷酸溶液备用; 德国 Meker 公司;

纯水: 市售哇哈哈纯净水;

4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖(CAS:13224-99-2): 日本 TCI, 纯度>96%(GC)。

1.2 主要仪器和设备

GC5400-5气相色谱仪(江苏天瑞仪器股份有限公司)、AHS6890 顶空进样器(北京天实)、顶空瓶(带铝盖和硅化聚四氟乙烯垫): 20ml。

1.3 试验条件

1.3.1 GC 条件 柱温(炉温): 120℃; 进样口温度: 200℃; 检测器温度: 200℃; 仪器灵敏度: 10; 色谱柱 Supel-Q PLOT(30m×0.53mm×30μm); 空气: 350ml/min; 氢气: 40ml/min; 氮气: 0.2MPa。

1.3.2 顶空仪条件 样品箱温度: 100℃; 烤箱温度: 100℃; 管线温度: 100℃; 样品平衡时间: 60min; 加压时间: 10s; 进样时间: 6s; 进样管冲洗时间: 30s。

2 方法

2.1 乙醛标准溶液的配制

4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖贮备液: 称取 4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖 28.1mg 于 500ml 容量瓶中, 加入超纯水使其溶解并定容, 得到 4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖贮备液, 浓度为 56.2μg/ml。

4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖标准溶液: 量取 4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖贮备液 10ml 于 100ml 容量瓶中, 用超纯水定容, 得到 4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖标准溶液, 浓度为 5.62μg/ml。

2.2 校准曲线的绘制

取 6 支 20ml 顶空瓶, 分别编号(1-6), 按以下进行配置:

(1)空白: 0.5g 1%磷酸溶液, 加水至 10g, 立即密封;

(2)30ng/ml: 0.25g 4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖标

[收稿日期] 2009-11-27

[作者简介] 陈再洁(1984-), 女, 汉族, 毕业于遵义医学院药理学系药物制剂专业。现江苏天瑞仪器股份有限公司色谱项目负责人。

检测与分析

准溶液(5.62 $\mu\text{g/ml}$)+0.25g 1%磷酸溶液,加水至10g,立即密封;

(3)60ng/ml: 0.5g 4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖标准溶液(5.62 $\mu\text{g/ml}$)+0.5g 1%磷酸溶液,加水至10g,立即密封;

(4)90ng/ml: 0.75g 4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖标准溶液(5.62 $\mu\text{g/ml}$)+0.75g 1%磷酸溶液,加水至10g,立即密封;

(5)120ng/ml: 1g 4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖标准溶液(5.62 $\mu\text{g/ml}$)+1g 1%磷酸溶液,加水至10g,立即密封;

(6)180ng/ml: 1.5g 4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖标准溶液(5.62 $\mu\text{g/ml}$)+1.5g 1%磷酸溶液,加水至10g,立即密封。

按1.3试验条件进行测定,色谱峰如图1。

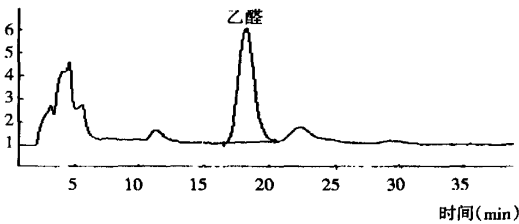


图1 乙醛标准样品色谱图

2.3 样品的测定

样品的取样量:如果样品中含有a%的固形物,样品的取样量为:(77 \times 1.5)/a g,加0.5g 1%磷酸溶液,加水至10g,立即密封,并摇晃混合。按1.3色谱条件进行测定,保留时间定性,外标法定量。

3 结果

3.1 测试条件的优化

3.1.1 磷酸浓度的选择

分别用0.2%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%的磷酸溶液,对测定乙醛的灵敏度进行检定,在0.2%、0.5%磷酸溶液的浓度下,影响不大,1.0%、1.5%、2.0%的磷酸溶液增幅明显,且3个浓度影响相当,故选择1.0%磷酸溶液。

3.1.2 盐的选择

在文献[1]中看到,加入适当的盐可以提高乙醛的灵敏度,分别用氯化钠、碳酸钠、硫酸钠和氯化铵在同一分析条件下进行顶空进样试验,发现各种盐对测定乙醛的灵敏度影响不大,在实验中尽可能的不要应用太多的试剂,因此,没有选择盐类。

3.1.3 平衡温度的选择

参考糖的性质和相关文献,考察了平衡温度为40 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ 、120 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 时,测定乙醛灵敏度,100 $^{\circ}\text{C}$ 时最高,故选择100 $^{\circ}\text{C}$ 为实验平衡温度。

3.1.4 平衡时间的选择

考察平衡时间为10min、30min、60min、80min、100min时测试结果,60min时乙醛含量最高,故选择60min为实验平衡时间。

3.2 干扰排除

对空白水,空白酸进行测定,它们对乙醛测定没有干扰。

3.3 校准曲线和检测限

乙醛在30~180ng/ml质量浓度范围内线性关系良好。线性回归方程: $y=602.87x+340.76$,相关系数是: $R_2=0.9997$ 。该方法检测限为0.82ng/ml。

3.4 精密度和加标回收率

对1个低浓度点(10ng/ml)和1个高浓度点(300ng/ml)连续测定5次,其相对标准差分别为3.53%和1.09%。取某糖厂随机样品进行检测,结果为564.3ng/ml。对该样进行加标试验,取9份样品,3份为一组,分别加入高、中、低标准品,加标平均回收率为99.06%、100.07%、96.55%;该方法精密度和加标回收率均较好。

3.5 注意事项

3.5.1 配制4,6-0-乙缩醛-D-葡萄糖标液时,使用十万分之一天平,配制好的标准液体用棕色玻璃瓶储存于冰箱中。

3.5.2 测定样品时,样品制备的液体体积为顶空瓶体积的一半,顶空瓶20ml,样品制备的液体体积为10ml。

3.5.3 称样完毕后立即密封,并摇匀。

3.5.4 制备1%磷酸溶液时,要注意安全防护,在通风良好的地方进行配置,皮肤或衣服被污染后,马上脱掉被污染的衣服,并用大量清水冲洗皮肤。

3.6 样品测定

某糖厂不同批次样品测定结果见表1。

表1 某糖厂不同批次样品测定结果

批号	081206	090206	090208	090503	090512	090514	090805	090802	090901
乙醛量 (ng/ml)	786.02	768.02	786.19	809.27	796.23	568.46	607.55	598.32	564.3

4 结论

通过以上大量实验数据可知,该方法简便、可靠,适用于高果糖浆中乙醛的测定。

参考文献

- [1] 缪建洋,李丽,陆海滨,等.顶空气相色谱法测定地表水中的乙醛[J].环境监测管理与技术,2005,17(3):32-33.
- [2] 林智平,崔巍伟,等.应用顶空进样-毛细管气相色谱法检测啤酒老化物质的研究[J].啤酒科技,2005(5):38-41.
- [3] 陈锦国,许小红,周建平,等.用顶空气相色谱法测试瓶级聚酯切片中的乙醛含量[J].聚酯工业,2004,17(6):38-41.

Determination of acetaldehyde in high fructose corn syrup by headspace gas chromatography

CHEN Zai-jie, WANG Zhi, XU Yi-fei, LI Xiao-xia, YANG Xiao-yan, LI He
(Skyray Instrument Co., Ltd., Kunshan 215300, Jiangsu, China)

Abstract: Objective: To determine the content of acetaldehyde in high fructose corn syrup by the capillary gas chromatography with headspace sampling; Method: By optimizing the experimental conditions, without special treatment of samples, the symmetrical peak shape was determined using the capillary gas chromatography with headspace sampling, and completely separated from other impure peaks; Results: The recoveries were 99.06%, 100.07% and 96.55%, and the detection limit was 0.82 ng/ml; Conclusion: Being simple and reliable, the method is suitable for the determination of acetaldehyde in high fructose corn syrup.

Key words: high fructose corn syrup; acetaldehyde; headspace gas chromatography

2009年1-9月全国软饮料产量及与上年同比

万吨

起止期限	终期当月产量	比上年同月增长(%)	本期累计产量	比上年同期增长(%)
1月	426.82	-0.04	426.82	-0.04
1-2月	464.03	17.30	890.85	8.31
1-3月	595.21	21.72	1516.64	15.03
1-4月	562.11	9.53	2085.38	14.22
1-5月	627.19	12.92	2741.44	14.33
1-6月	736.16	22.89	3480.62	16.12
1-7月	767.32	25.26	4299.67	19.24
1-8月	810.45	26.20	5192.63	20.87
1-9月	828.61	38.73	6019.61	22.68

2009年1-9月全国碳酸饮料产量及与上年同比

万吨

起止期限	终期当月产量	比上年同月增长(%)	本期累计产量	比上年同期增长(%)
1月	110.88	-2.49	110.88	-2.49
1-2月	69.84	-12.49	180.69	-5.87
1-3月	78.14	4.19	258.90	-3.02
1-4月	88.66	21.34	347.49	2.19
1-5月	96.33	13.01	443.80	4.36
1-6月	127.45	19.97	571.29	8.26
1-7月	122.04	16.54	693.75	9.71
1-8月	126.65	8.36	835.27	9.49
1-9月	148.46	23.07	982.31	11.88

2009年1-9月全国果汁和蔬菜汁饮料产量及与上年同比

万吨

起止期限	终期当月产量	比上年同月增长(%)	本期累计产量	比上年同期增长(%)
1月	110.40	383.46	110.40	383.46
1-2月	70.21	-9.48	180.65	111.19
1-3月	105.40	9.52	285.88	57.27
1-4月	95.90	-3.53	381.90	35.82
1-5月	102.14	-7.15	484.03	23.73
1-6月	126.19	26.25	610.26	22.70
1-7月	128.52	27.91	734.32	23.32
1-8月	135.11	94.70	873.95	31.45
1-9月	153.79	55.84	1027.19	34.53

用顶空气相色谱法检测高果糖浆中的乙醛含量

作者: [陈再洁](#), [王智](#), [徐以飞](#), [李小侠](#), [杨晓燕](#), [李鹤](#), [CHEN Zai-jie](#), [WANG Zhi](#), [XU Yi-fei](#), [LI Xiao-xia](#), [YANG Xiao-yan](#), [LI He](#)
作者单位: [江苏天瑞仪器股份有限公司, 江苏昆山, 215300](#)
刊名: [饮料工业](#)
英文刊名: [THE BEVERAGE INDUSTRY](#)
年, 卷(期): 2010, 13(1)
被引用次数: 2次

参考文献(3条)

1. [缪建洋](#), [李丽](#), [陆海滨](#), [吴鹏](#) [顶空气相色谱法测定地表水中的乙醛](#)[期刊论文]-[环境监测管理与技术](#) 2005(3)
2. [林智平](#), [王憬](#), [崔巍伟](#) [应用顶空进样—毛细管气相色谱法检测啤酒老化物质的研究](#)[期刊论文]-[啤酒科技](#) 2005(5)
3. [陈锦国](#), [许小红](#), [周建平](#), [夏林密](#) [用顶空气相色谱法测试瓶级聚酯切片中的乙醛含量](#)[期刊论文]-[聚酯工业](#) 2004(6)

本文读者也读过(9条)

1. [江维克](#). [周涛](#). [郭培果](#). [陈再洁](#) [益脑片的质量标准研究](#)[期刊论文]-[中成药](#)2008, 30(11)
2. [柴国勇](#). [Chai Guo-yong](#) [顶空气相色谱法测定空气和废气中的乙醛](#)[期刊论文]-[中国卫生检验杂志](#)2008, 18(1)
3. [郭艳](#). [魏飞](#). [王垚](#). [金涌](#). [GUO Yan](#). [WEI Fei](#). [WANG Yao](#). [JIN Yong](#) [应用裂解气相色谱对生物质快速裂解反应条件的研究](#)[期刊论文]-[燃料化学学报](#)2000, 28(5)
4. [缪建洋](#). [李丽](#). [陆海滨](#). [吴鹏](#). [MIAO Jian-yang](#). [LI Li](#). [Lu Hai-bin](#). [WU Peng](#) [顶空气相色谱法测定地表水中的乙醛](#)[期刊论文]-[环境监测管理与技术](#)2005, 17(3)
5. [赵峰](#). [罗家刚](#). [ZHAO Feng](#). [LUO Jia-gang](#) [糖类手性固定相的合成及其色谱应用](#)[期刊论文]-[广州化工](#)2009, 37(5)
6. [陈再洁](#). [王智](#). [李鹤](#). [李小侠](#). [徐以飞](#). [CHEN Zai-jie](#). [WANG Zhi](#). [LI He](#). [LI Xiao-xia](#). [XU Yi-fei](#) [国产ICP-AES测定润滑油中金属元素](#)[期刊论文]-[广州化工](#)2010, 38(4)
7. [顾颂青](#) [高果糖浆中果糖和葡萄糖的HPLC测定](#)[期刊论文]-[中国医药工业杂志](#)2002, 33(6)
8. [叶怀庄](#). [李莉](#) [顶空-气相色谱法测定大鼠血液中乙醇和乙醛浓度的实验研究](#)[期刊论文]-[邯郸医学高等专科学校学报](#)2004, 17(6)
9. [张志虎](#). [邵华](#). [门金龙](#). [冯斌](#). [ZHANG Zhi-hu](#). [SHAO Hua](#). [MEN Jin-long](#). [FENG Bin](#) [巴豆醛及其检测方法的研究进展](#)[期刊论文]-[中国职业医学](#)2007, 34(6)

引证文献(1条)

1. [叶晓蕾](#) [果葡糖浆中异味化合物的形成机理及其影响因素研究](#)[期刊论文]-[现代农业科技](#) 2012(07)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_ylgy201001012.aspx